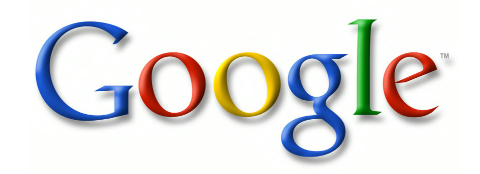
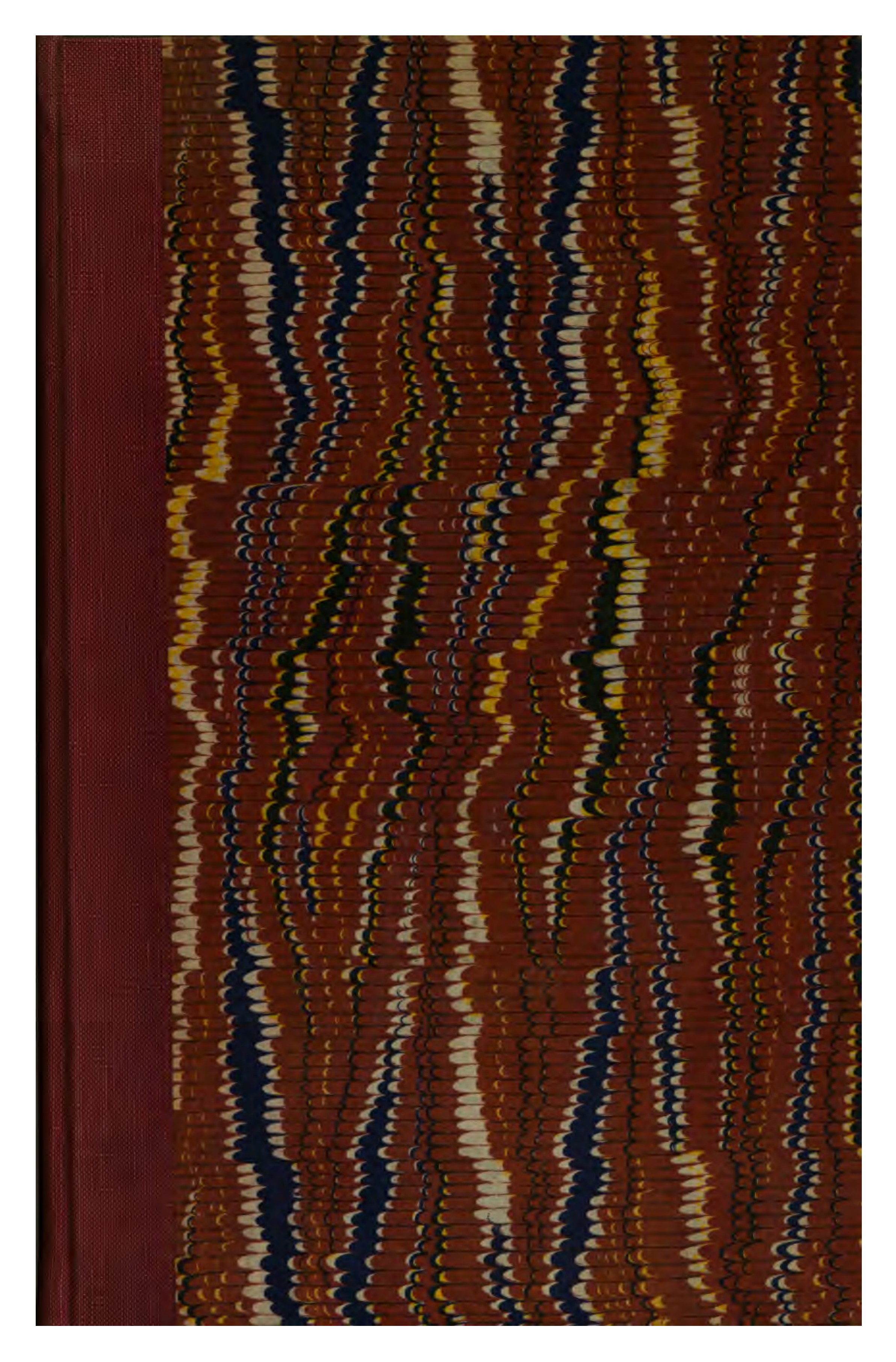
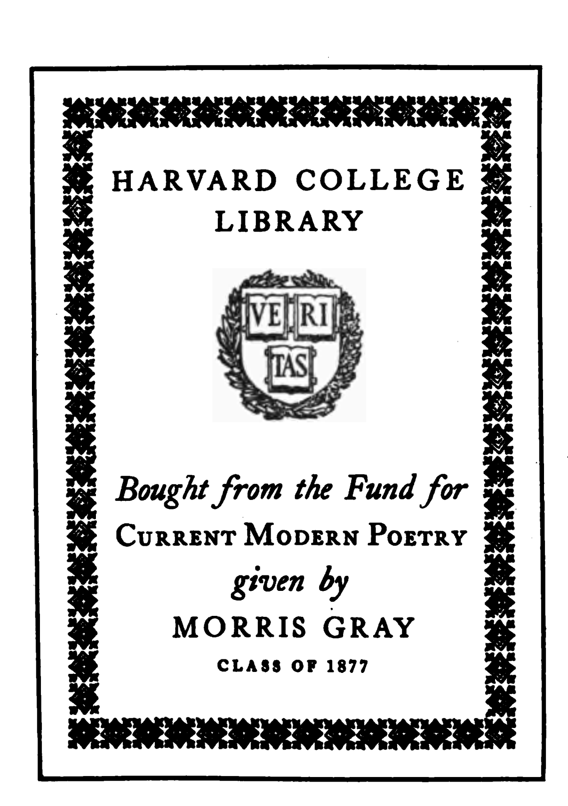
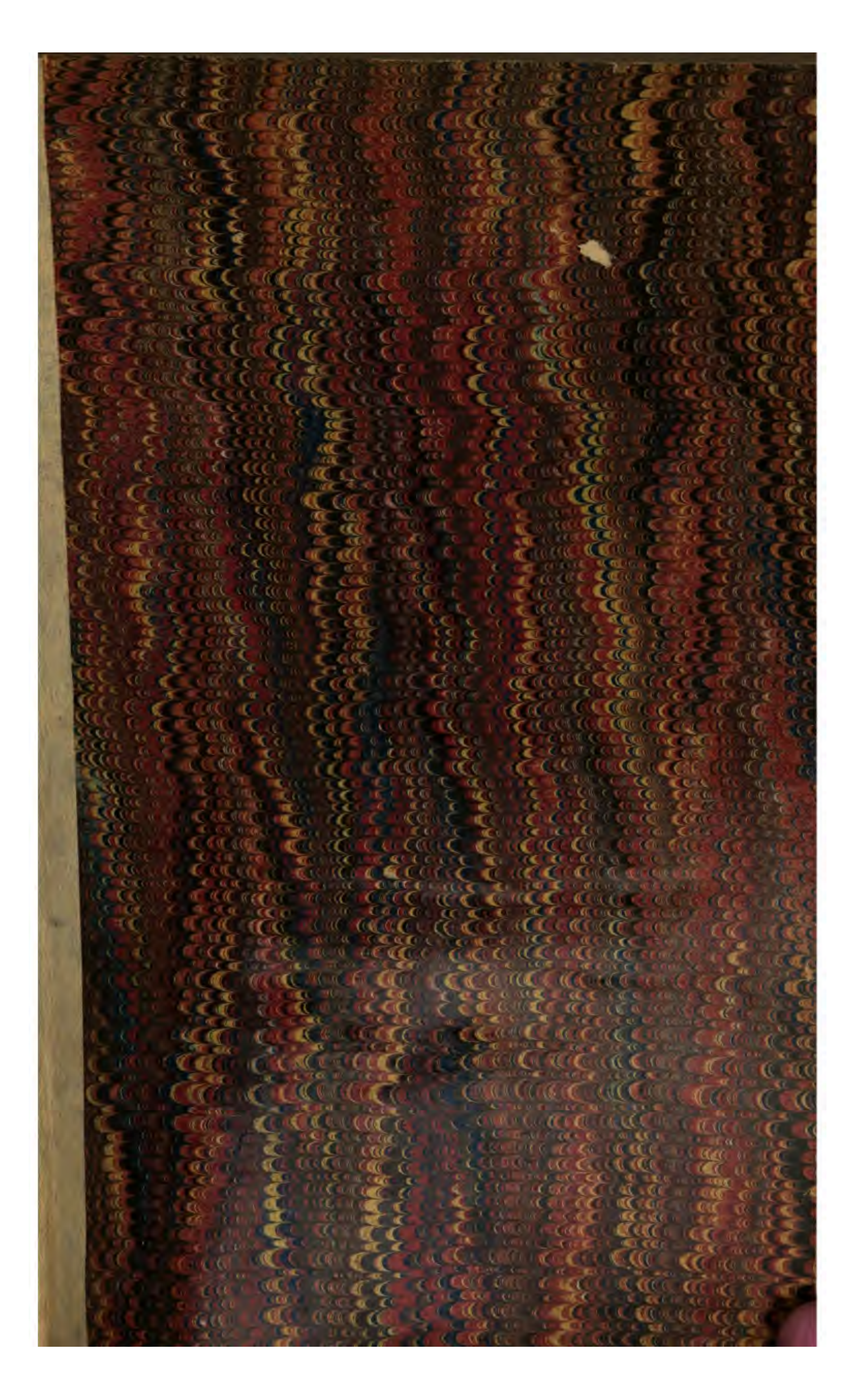


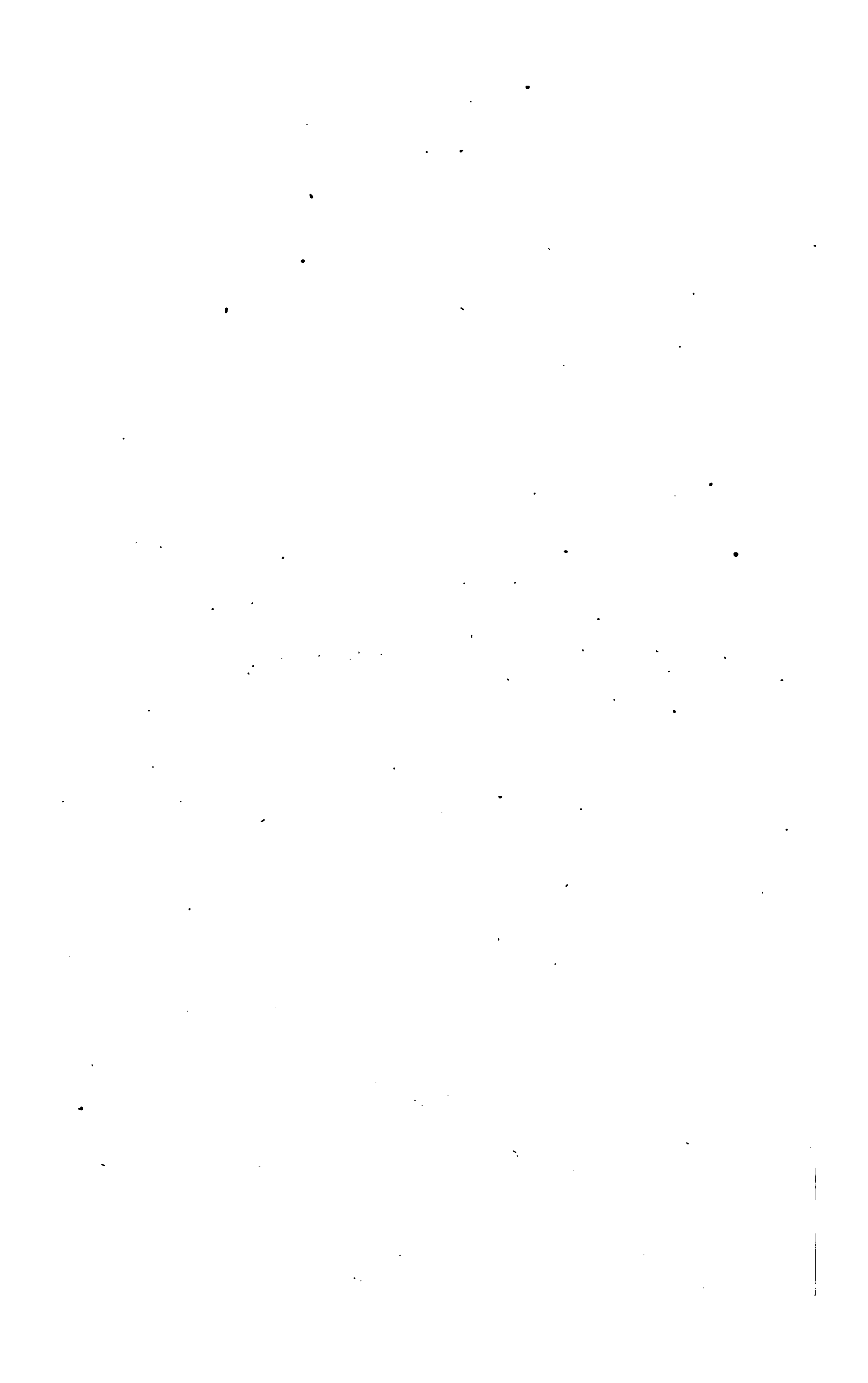



HARVARD COLLEGE
LIBRARY
VE RI
TAS
Bought from the Fund for
CURRENT MODERN POETRY
given by
MORRIS GRAY
CLASS OF 1877



Carl Friedrich Plattner.

Die metallurgischen Röstprozesse.



Die

metallurgischen Röstprozesse

theoretisch betrachtet

von

CARL FRIEDRICH PLATTNER,

Professor der Hüttenkunde an der Königl. Sächs. Bergakademie und Oberhüttenamts-Assessor zu Freiberg, Ritter des Königl. Sächs. Verdienst-Ordens, sowie mehrerer gelehrten Gesellschaften theils wirklichem, theils correspondirendem Mitgliede.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

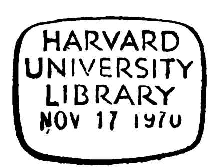
Freiberg.

Verlag von J. G. Engelhardt.

1856.

☞ *Die Herausgabe von Uebersetzungen dieses Werkes in fremde Sprachen wird von mir vorbehalten.*

J. G. Engelhardt.



Vorrede.

Von allen chemisch-metallurgischen Prozessen ist es zunächst der, als Vorbereitung verschiedener bergmännisch gewonnener Erze und bereits erzeugter roher Hüttenproducte zur Zugutemachung auf Metalle, Oxyde, Salze etc. dienende, Röstprozess, welcher besondere Berücksichtigung verdient: denn wird dieser Prozess den Anforderungen der später folgenden Prozesse nicht entsprechend ausgeführt, so wird die für das betreffende Erz oder Product gewählte Zugutemachungsmethode auch nie zu einem so erwünscht günstigen Resultate führen, als wenn alle Bedingungen, unter welchen die resp. Zugutemachung überhaupt gelingt, dabei erfüllt werden.

Seitdem die Chemie als Wissenschaft so weit vorgeschritten ist, dass sie als treue Rathgeberin dem Hüttenmanne zur Seite steht, hat man dies mehrfach benutzt: man ist namentlich bemüht gewesen, die chemischen Vorgänge bei den metallurgischen Schmelzprozessen im Grossen einzeln aufzusuchen, dieselben zu verfolgen und für jeden dieser Prozesse eine Theorie aufzustellen, um eine Uebersicht zu gewinnen, aus welcher abzunehmen ist, ob der betreffende Prozess rationell und den örtlichen Verhältnissen entsprechend betrieben wird, oder ob vielleicht eine Veränderung, verbunden mit einer Vereinfachung und Verbesserung, vorzunehmen sei; was bekanntlich schon viele gute Folgen für die Praxis gehabt hat. Bei den metallurgischen Röstprozessen dagegen, bei denen die chemischen Vorgänge zuweilen etwas versteckt und verwickelt sind, ist man meist nur dabei stehen geblieben, was die Erfahrung im Grossen gelehrt hat. Man weiss z. B. dass, wenn im Grossen aufbereitete Erze oder Hüttenproducte, hauptsächlich aus Gemengen oder Gemischen von Schwefelmetallen bestehend, für sich geröstet, d. h. in einem mehr oder weniger fein zertheilten Zustande bei Zutritt von

atmosphärischer Luft so weit erhitzt werden, bis sie durch Aufnahme von Sauerstoff aus derselben in ihrer chemischen Zusammensetzung eine Veränderung erleiden, sich unter Ausscheidung von schwefliger Säure in Gasform in den meisten Fällen neben freien Metalloxyden auch schwefelsaure Metalloxyde bilden, die bei zunehmender Temperatur theilweise wieder so zerlegt werden, dass mehrere derselben, unter Abgabe ihrer Schwefelsäure, in freie Oxyde übergehen, während andere nur zum Theil eine Zersetzung erleiden oder ganz unzersetzt bleiben. Ferner weiss man, dass beim Rösten gewisser Arsenmetalle sich, je nach Umständen, arsensaure oder blos arsenigsaure Metalloxyde bilden, und dass, wenn das zu röstende Erz oder Hüttenproduct aus Verbindungen von Arsenmetallen und Schwefelmetallen, oder nur aus einem Gemenge von beiden besteht, ausser freien und schwefelsauren Metalloxyden, ebenfalls arsensaure Metalloxyde entstehen. Auch lässt sich durch directe Versuche die längst gehegte Vermuthung bestätigen, dass gewisse Schwefelmetalle, die an Schwefelantimon gebunden sind, oder geschwefelte Erze, die Antimonglanz beigemengt enthalten, sich bei der Röstung zum Theil in antimonsaure Metalloxyde umändern. Eben so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass bei Gegenwart von Selen- und Tellur-Metallen in den, im Grossen zur Röstung gelangenden, Erzen und Hüttenproducten unter gewissen Umständen sich auch selensaure und resp. tellursaure Metalloxyde während der Röstung bilden können. Es sind zwar darüber noch zu wenig Erfahrungen bekannt; indessen das Verhalten mancher Selen- und Tellur-Metalle vor dem Löthrohre sowohl, als in einem gewöhnlichen Probir-Muffelofen spricht doch ganz dafür.

Mit diesen Thatsachen und resp. Vermuthungen reicht man aber, ohne nicht auch gleichzeitig die Gründe zu kennen, auf welchen sie beruhen, nicht aus, jede Röstung von Erzen oder Hüttenproducten rationell dem Zwecke vollkommen entsprechend auszuführen; indem praktische Erfahrungen — obgleich dieselben zu Erlangung eines erwünschten Resultates in einzelnen Fällen mehr beitragen, als die Theorie anzugeben vermag — wegen zu enger Grenzen nicht immer rathgebend genug zur Seite stehen. Da nun die Gründe, auf welchen die Bildung von schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyden bei der Röstung beruht, zu wenig bekannt sind, und sich daher für jeden einzelnen Fall eine richtige Theorie auch gar nicht aufstellen lässt: so bin ich bemüht gewesen, diese Gründe mit Hilfe einer grossen Anzahl directer Versuche im Kleinen zu erforschen, die dabei erlangten

Resultate in gegenwärtiger Schrift systematisch zusammen zu stellen, und somit einen Gegenstand in Anregung zu bringen, der, trotz seiner Wichtigkeit, bisher noch viel zu wenig Berücksichtigung gefunden hat. Was die Verbindungen der Metalle mit Selen und Tellur betrifft, so kommen diese, mit Ausnahme des Selenbleies, in viel zu geringer Menge in der Natur vor, als dass sie von dem Hüttenmanne als Erze zur Zugutemachung im Grossen angesehen werden könnten; ich habe deshalb auch eine nähere Erörterung über die wahrscheinliche Bildung gewisser selensaurer und tellursaurer Metalloxyde bei der Röstung von selen- und tellurhaltigen Erzen unterlassen. Dagegen habe ich aber die Ursachen des, beim Rösten silberhaltiger Erze und Hüttenproducte, zuweilen in sehr auffälliger Weise entstehenden Silberverlustes durch vielfach angestellte Versuche im Kleinen auszumitteln gesucht; habe ferner das Rösten der Erze unter Zuführung von Wasserdämpfen, sowie das Rösten unter Anwendung kohlenstoffreicher fester Substanzen und kohlenstoff- und wasserstoffreicher Gase, in nähere Betrachtung gezogen; nicht minder habe ich es mir angelegen sein lassen, die Erscheinungen, welche bei einer chlorirenden Röstung wahrzunehmen sind, zu verfolgen und die Gründe, auf welchen dieselben beruhen, mit Hilfe directer Versuche im Kleinen näher kennen zu lernen, indem hierüber die Ansichten unter den Metallurgen noch sehr verschieden sind; und endlich habe ich auch meine Aufmerksamkeit auf die Condensation verschiedener, bei Röstprozessen gas- und dampfförmig frei werdender Röstproducte mit Einschluss der mechanisch mit fortgeführten staubartigen Erz- und Producten-Theile — des eigentlichen Flugstaubes — gerichtet. Sämmtliche Erfahrungen, die ich bei meinen vielen Versuchen im Kleinen in theoretischer Beziehung zu machen Gelegenheit hatte, habe ich mit den mir bereits bekannten Erfahrungen aus der Praxis vereinigt und mit Hilfe des Ganzen durch eine grössere Anzahl von Beispielen zu erläutern gesucht, was für chemische Vorgänge bei den verschiedenen metallurgischen Röstprozessen stattfinden.

Da sich diese Arbeit der Hauptsache nach auf die Theorie der Röstprozesse erstreckt, und nicht auch gleichzeitig den Zweck hat, detaillirte Zeichnungen von Oefen etc. darzubieten, aus welchen die Maasse aller einzelnen Theile abgenommen werden können, so sind da, wo eine bildliche Darstellung von Röstöfen und anderen zum Rösten gebräuchlichen Vorrichtungen nöthig erschien, zur Vermeidung mehrerer Durchschnittszeichnnngen, fast durchgängig monodimetrische Zeichnungen, nach der vom Herrn Professor *Weisbach* angegebenen

Projectionsmethode, angefertigt, und dieselben in dem Atelier des Herrn *Mezger* in Braunschweig mit höchst lobenswerther Anerkennung in Holz geschnitten, in den Text mit eingedruckt worden. Was ferner die chemischen Formeln betrifft, mit welchen gewisse Verbindungen der Metalle mit anderen Körpern, der besseren Uebersicht wegen, bezeichnet sind, so fällt bei diesen jeder Unterschied zwischen Aequivalent und Atom weg; so dass z. B. As, Cl, H, Sb etc. den Werth der früheren Doppelatome haben, und die Doppelatome nur auf diejenigen Fälle beschränkt bleiben, wo wirklich 2 Aeq. des Radicals in die Verbindung eingehen, z. B. $Bi^2 O^3$, $Fe^2 O^3$, $Bi^2 S^3$, $Fe^2 S^3$, $Fe^2 S$, $Cu^2 S$.

Indem ich nun gegenwärtige, von dem Herrn Verleger ausgezeichnet ausgestattete Schrift der Oeffentlichkeit übergebe, bin ich zwar überzeugt, dass dieselbe Manchem meiner Fachgenossen noch nicht das darbieten wird, was er für jeden speciellen Fall in Bezug auf das Rösten von Erzen und Hüttenproducten vielleicht darin zu finden gemeint ist; doch gebe ich der Hoffnung Raum, dass sie nicht allein dazu beitragen werde, den Schleier zu lüften, unter welchem sich manche der chemischen Vorgänge zeither noch befunden haben, die bei einer oxydirenden, reducirenden, chlorirenden etc. Röstung von Schwefel- und Arsenmetallen stattfinden, sondern auch ausreichend sein dürfte, dem strebsamen Hüttenmanne die nöthigsten Anhaltungspunkte zu verschaffen, die er zur Beurtheilung seiner von ihm auszuführenden Röstprozesse bedarf, sowie gleichzeitig jeden Metallurgen zu veranlassen, im Interesse der Praxis zur weitern Verfolgung und Vervollkommnung des theoretischen Theils der Röstprozesse beizutragen.

Freiberg, im April 1856.

C. Fr. Plattner.

Inhaltsverzeichniss.

Zweiter Abschnitt.

Die beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten, unter Entwickelung gas- und dampfförmiger Stoffe, sich bildenden schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyde.

Seite

Dritter Abschnitt.

Vierter Abschnitt.

Fünfter Abschnitt.

Seite

Sechster Abschnitt.

Repertorium

zu den

in den Text eingedruckten Figuren.

(In den monodimetrischen Abbildungen erscheinen die Längen gleich den Höhen, dagegen die Breiten nur halb so gross, und es bilden die Längenrichtungen mit der Vertikalen oder den Höhenrichtungen einen Winkel von 97° 11′ mit einander, während die Breitenrichtungen diesen Winkel halbiren.)

Einleitung.

Jede Behandlung bergmännisch gewonnener und nach Befinden im Grossen aufbereiteter Erze, so wie mancher bereits auf metallurgischem Wege aus Erzen erzeugter, aus Schwefel- oder Arsenmetallen bestehender, Producte in einer erhöhten Temperatur, die als eine Vorbereitung zur eigentlich metallurgischen Verarbeitung dient, bezeichnet man mit dem Ausdrucke: Rösten. Man beabsichtiget damit in den betreffenden Erzen und Hüttenproducten durch Einwirkung von entweder reiner, oder mit Chlorgas, oder flüchtigen Chlorverbindungen, Wasserdampf etc. gemengter, atmosphärischer Luft, oder durch reducirend wirkende Gase, gewisse chemische Veränderungen hervorzubringen, wie sie von der darauf folgenden Verarbeitung verlangt werden.

In manchen Fällen bedient man sich für eine solche Vorbereitung auch eines altherkömmlichen technischen Ausdruckes, nämlich: Brennen oder Zubrennen. Die Benennung: „Brennen" schreibt sich her vom Durchglühen des Kalksteins, welcher in starker Glühhitze seine Kohlensäure abgiebt, wobei der Zutritt von atmosphärischer Luft nicht wesentlich nothwendig ist. Da man nun in früheren Zeiten gar nicht ahndete, dass beim Rösten eines Erzes oder Hüttenproductes, behufs einer Entfernung gewisser Bestandtheile, z. B. Schwefel und Arsen, der Sauerstoff der atmosphärischen Luft die Hauptrolle spielt, so machte man auch keinen Unterschied zwischen den Röstarbeiten bei und ohne Zutritt von atmosphärischer Luft; man wendete folglich diese Benennung nicht allein auch für solche

Erze an, die aus Metalloxyden bestehen, in denen da
treffende Oxyd entweder an Kohlensäure oder an Wasser
misch gebunden und durch blosse Hitze schon davon z
freien ist, wie namentlich manche Eisen- und Zinkerze,
dern gebrauchte sie selbst für solche Erze und Hüttenprod
welche brennbare Bestandtheile enthalten, und die daher
unter Zutritt von atmosphärischer Luft in erhöhter Temper
zu einer weitern Verarbeitung vorbereitet werden können.
Benennung „Zubrennen" wendet man öfters beim Rösten
Erzen und Hüttenproducten an, die in Form von grösseren o
kleineren Bruchstücken von ihren brennbaren Bestandthei
mehr oder weniger vollkommen befreit werden; wobei ein s
ches Brennen unter Zutritt von atmosphärischer Luft so o
wiederholt wird, bis die flüchtigen oder brennbaren Bestand
theile so weit als nöthig entfernt sind, und die übrigen Be
standtheile die zur weitern Verarbeitung erforderliche Verände-
rung erlitten haben.

Der Zweck der Röstung ist verschieden, je nachdem die Substanz nach ihrer Röstung auf die eine oder andere Weise weiter behandelt, und daher jeder der zurückbleibenden Bestandtheile eine gewisse Veränderung erleiden soll, oder man während der Röstung gewisse Bestandtheile dampfförmig auszuscheiden und dieselben durch Condensation zu gewinnen beabsichtiget. Für gewisse Erze und Hüttenproducte ist es mithin auch von Vortheil, oder sogar unbedingt nothwendig, dieselben vor der Röstung erst in einen pulverförmigen Zustand zu versetzen, sobald erstere nicht schon in Folge einer stattgefundenen Aufbereitung sich in einem solchen befinden; für andere Erze und Hüttenproducte dagegen erscheint es wieder zweckmässiger, dieselben in Form von Bruchstücken in geeigneter Grösse der Röstung auszusetzen, und zwar nicht allein deshalb, weil in den meisten Fällen dabei bedeutend an Brennmaterial erspart wird, sondern weil die betreffenden Erze und Producte nach ihrer Röstung, sobald sich das Metall dabei nicht dampfförmig ausscheidet, wie z. B. Quecksilber, auch mit besserem Erfolg — namentlich durch Verschmelzen über Schachtöfen — weiter verarbeitet werden können, als wenn sie sich in einem pulverförmigen Zustande befinden.

Durch die Röstung bezweckt man Folgendes:

1) Beabsichtigt man, wenn man es mit Schwefel- und Arsenmetallen, oder überhaupt mit solchen metallhaltigen Substanzen zu thun hat, in denen die Metalle an brennbare Körper gebunden sind, die Metalle zu oxydiren, dabei entweder freie Oxyde oder zum Theil auch Verbindungen von Oxyden mit Säuren zu bilden und den Ueberschuss an Schwefel, Arsen etc. in Verbindung mit Sauerstoff, oder zum Theil frei von Sauerstoff in Dampfform zu verflüchtigen; bestehen dagegen die zu behandelnden Substanzen aus Verbindungen von Metallen mit Sauerstoff, also aus Oxyden, so sucht man dieselben bisweilen noch mit mehr Sauerstoff zu verbinden, d. h. sie auf eine höhere Oxydationsstufe zu versetzen. Da dergleichen Resultate nur in dem Falle zu erlangen sind, wenn während der Zeit, als sich die betreffenden Substanzen in einer Temperatur befinden, in welcher ihre Bestandtheile geneigt sind, Sauerstoff aufzunehmen, der atmosphärischen Luft freier Zutritt gestattet wird, so nennt man ein derartiges Rösten ein oxydirendes Rösten.

2) Sucht man zuweilen bei einer oxydirenden Röstung fein zertheilter Substanzen die sich bildenden schwefelsauren und arsensauren Metalloxyde zu zerlegen und soweit als möglich in freie Oxyde umzuändern. Da dies nun durch verstärkte Hitze in gewissen Fällen nicht ohne Nachtheil, oder überhaupt durch Hitze allein nicht möglich ist, so setzt man fein zertheilte Kohle oder andere an Kohlenstoff und Wasserstoff reiche Substanzen zu, verhindert eine Zeit lang den Luftzutritt und bewirkt dadurch eine Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure und der Arsensäure zu Arsensuboxyd und metallischem Arsen — also eine Zersetzung der schwefelsauren und arsensauren Metalloxyde und eine Entfernung der dabei flüchtig werdenden Bestandtheile. Während die reducirten Bestandtheile sich verflüchtigen, entwickelt sich Kohlenoxydgas und Kohlensäure, und die Metalloxyde bleiben in freiem Zustande — manche jedoch auf einer niedrigeren Oxydationsstufe — zurück. Ein solches Rösten nennt man ein reducirendes Rösten. Gestattet man hierauf der atmosphärischen Luft wieder freien Zutritt, so verbrennt die übriggebliebene Kohle zu Kohlensäure und manche Metalloxyde, die auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt wurden, nehmen dabei wieder Sauerstoff auf.

3) Geschieht die Röstung, um durch Vermittelung zweckentsprechender Zuschläge gewisse Verbindungen der Metalle mit andern Körpern zu erzeugen. Wenn man bei einer Röstung, die zum Zweck hat alle Schwefel- und Arsenmetalle zu oxydiren und zu zerlegen, sich noch besonderer Zuschläge bedient, wie z. B. beim Rösten der durch Amalgamation zu entsilbernden Erze, und der durch Extraction zu entsilbernden Hüttenproducte, wobei ein Zuschlag von Kochsalz und nach Befinden auch entwässerter Eisenvitriol angewendet wird, so erfolgen chemische Zersetzungen; es bilden sich neue Verbindungen, und zwar neben schwefelsaurem Natron, verschiedene Chlormetalle, welche letztere mehr oder weniger flüchtig sind. Ein solches Rösten wird ein chlorirendes Rösten genannt.

4) Bezweckt man durch die Röstung eine vollständige Verflüchtigung der in erhöhter Temperatur flüchtig werdenden Bestandtheile der Erze, wie namentlich der Kohlensäure und des Hydratwassers, auch in manchen Fällen der an Metalloxyde gebundenen Schwefelsäure. Man nennt ein solches Rösten ein verflüchtigendes Rösten. Wenn nun bei einem oxydirenden, reducirenden und chlorirenden Rösten ebenfalls öfters die Absicht vorliegt, gewisse Bestandtheile der zu röstenden Substanz zu verflüchtigen, so kann bei einem verflüchtigenden Rösten, wo es auf eine möglichst vollständige Abscheidung gewisser Bestandtheile durch Verflüchtigung abgesehen ist, auch unterschieden werden: a) oxydirend verflüchtigendes Rösten, b) reducirend verflüchtigendes Rösten, c) chlorirend verflüchtigendes Rösten und d) einfach verflüchtigendes Rösten. Endlich

5) Bezweckt man durch die Röstung gewisser Erze, z. B. mancher in grossen Massen auf Lagerstätten gewonnener Eisenerze und Zinnzwitter, den festen Zusammenhang ihrer einzelnen Theile zu vermindern, um sie dann leichter zerkleinern zu können. Da dieser Zweck, sobald er nicht zugleich mit einer chemischen Veränderung eingemengter Schwefelmetalle etc. verbunden ist, durch blosse Hitze ohne Einwirkung von Sauerstoff oder eines andern Körpers erreicht werden kann, so ist eine solche Behandlung weniger als ein wirkliches Rösten, sondern vielmehr als ein einfaches Brennen zu betrachten.

Soll der Zweck irgend einer Röstung vollständig erreicht werden, so kann dies nur durch Erfüllung derjenigen Bedin-

gungen geschehen, unter welchen es überhaupt möglich ist, und zu diesen Bedingungen gehören vorzugsweise zweckmässig construirte Oefen und andere Vorrichtungen.

Wird eine vollständige Oxydation der Metalle und zugleich eine Entfernung des an dieselben gebundenen Schwefels und Arsens durch Verflüchtigung verlangt, so sind die Erze und Hüttenproducte in fein zertheiltem Zustande in Flammenöfen mit flach überwölbten, horizontal liegenden Heerden zu rösten, deren Construction zwar verschieden sein kann, aber stets dem Zwecke der Röstung entsprechen muss. Dasselbe gilt auch für eine reducirende und für eine chlorirende Röstung.

Kommt es jedoch nur darauf an, Erze oder Hüttenproducte, die vorzugsweise aus Schwefelmetallen bestehen und nicht zu reich an Silber und Blei sind, durch Röstung blos bis zu einem gewissen Grade in ihrer chemischen Zusammensetzung zu verändern, so lassen sich dieselben wieder besser und zugleich mit Ersparung an Brennmaterial, in Form von Bruchstücken in geeigneter Grösse rösten. Die Röstung geschieht in diesem Falle, je nach der Beschaffenheit der zu röstenden Erze und Producte, ob dieselben nämlich leicht oder schwer oxydirbar sind, entweder in freien Haufen oder in Gruben oder in Röststadeln (in mit Mauern zum Theil an den Seiten eingeschlossenen Räumen), seltener in schachtförmigen Röstöfen. Bestehen die Erze vorzugsweise aus schwer reducirbaren Metalloxyden, wie namentlich die Eisenerze (Eisensteine), und enthalten nur Kohlensäure oder Wasser chemisch gebunden, so kann die Röstung derselben in freien Haufen, in Gruben oder Stadeln, oder auch in solchen Schacht-Röstöfen erfolgen, in welchen sie mit dem Brennmaterial unmittelbar in Berührung kommen. Enthalten sie aber Schwefel- oder Schwefelarsen-Metalle eingemengt, so ist es zweckmässiger, Schacht-Röstöfen anzuwenden, welche mit Flammfeuer betrieben werden. Beabsichtigt man indessen die eingemengten Schwefelmetalle etc. bei der Röstung nur auf eine niedrigere Schwefelungsstufe zurückzuführen, und hierauf durch einen Verwitterungsprozess erst von den eigentlichen Eisenerzen zu trennen, so eignen sich hierzu wieder solche Schacht-Röstöfen am besten, in welchen die Erze mit dem Brennmaterial schichtweise niedergehen,

so dass eine unmittelbare Berührung zwischen Erz und Brennmaterial stattfindet.

Da die Röstprozesse mit den Ausbringungsprozessen in so inniger Verbindung stehen, dass es nur wenige Fälle giebt, in welchen letztere allein zum Ziele führen: so wird sich auch der Hüttenmann um so mehr veranlasst fühlen, den ersteren die nöthige Aufmerksamkeit zu schenken und dieselben rationell ihrem resp. Zwecke entsprechend zur Ausführung zu bringen, als es überhaupt sein Bestreben ist, mit irgend einer bereits bestehenden, oder von ihm selbst erfundenen Zugutemachungsmethode zu einem erwünschten Endresultate zu gelangen.

Erster Abschnitt.

Die zu den verschiedenen Röstprozessen erforderlichen Apparate, Werkzeuge und sonstigen Vorrichtungen.

I. Von den zum Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte gebräuchlichen Oefen.

Zum Rösten von mehr oder weniger fein zertheilten Erzen und Hüttenproducten wendet man Oefen an, die aus einem flach überwölbten Heerde, d. h. aus einem mehr langen und breiten als hohen Raum bestehen, welcher mit verschiedenen Oeffnungen versehen ist, und in welchem die zu röstende Substanz (das Röstgut) mehrere Zolle hoch ausgebreitet, der Einwirkung der, durch Verbrennung von Brennmaterial bei natürlichem Luftzug hervorgebrachten Hitze und der dabei hinzutretenden atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Die Erhitzung der zu röstenden Substanz erfolgt entweder direct durch die Flamme oder vielmehr durch die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, oder sie erfolgt indirect durch den von aussen durch Flammenfeuer erhitzten Heerd und zuweilen zum Theil auch durch das zugleich erhitzte Gewölbe, welches über den Heerd gespannt ist.

Diese Oefen kann man zum Unterschied der Schacht-Röstöfen, von welchen später speciell gesprochen werden soll, im Allgemeinen Heerd-Röstöfen nennen und kann sie nach der Art ihrer Heizung eintheilen:

A. in Heerd-Röstöfen mit directer Flamm-Feuerung und

B. in Heerd-Röstöfen mit indirecter Flamm-Feuerung.

Die ersteren, die Heerd-Röstöfen mit directer Flamm-Feuerung zerfallen aber wieder a) in solche, die mit festem,

flammegebendem Brennmaterial geheizt und Zug-Flammröstöfen oder kurzweg Flamm-Röstöfen genannt werden, und b) in solche, die mit gasförmigem Brennmaterial geheizt, und Gas-Flammröstöfen genannt werden. Die Heerd-Röstöfen mit indirecter Flamm-Feuerung gehören, da ihr muffelförmiger Röstraum von aussen geheizt wird, zu den sogenannten „Gefässöfen“, werden aber gewöhnlich Muffel-Röstöfen genannt. In neuerer Zeit hat man für gewisse Zwecke auch C. Heerd-Röstöfen mit combinirter directer und indirecter Flamm-Feuerung, nämlich Oefen mit zwei übereinander befindlichen Rösträumen construirt, von welchen der untere von aussen und der obere durch die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des unter dem untern Heerde verbrannten Brennmaterials von innen geheizt wird.

A. Heerd-Röstöfen mit directer Flamm-Feuerung.

Unter einem Heerd-Röstofen mit directer Flamm-Feuerung versteht man im Allgemeinen, wie bereits angedeutet worden ist, einen, mit einer Esse verbundenen Ofen, der, aus einem ebenen Heerde mit flach überspanntem Gewölbe bestehend, einen Raum darbietet, zu welchem verschiedene Oeffnungen führen, und in welchem das zu röstende Erz oder Hüttenproduct direct durch die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte eines festen flammegebenden, oder eines gasförmigen Brennmaterials erhitzt wird. Bisweilen nennt man einen solchen Röstofen auch Reverberir-Ofen, welche Benennung von *reverberare*, zurückwerfen, zurückstrahlen, abgeleitet ist, indem die innern Theile des Ofens, die den Röstraum begrenzen, einen Theil derjenigen Wärme wieder zurückstrahlen, welche ihnen durch die Flamme des Brennmaterials mitgetheilt worden ist, wodurch die Erhitzung der Substanz befördert wird.

Man bedient sich der Heerd-Röstöfen mit directer Flamm-Feuerung vorzugsweise in solchen Fällen, wenn man es mit fein zertheilten Erzen (trocken gepochte Erze oder Schliche) oder solchen Hüttenproducten zu thun hat, die einer bestimmten Absicht wegen fein zertheilt worden sind, und eine Röstung derselben in freien Haufen oder Stadeln entweder zu ungenügende Resultate giebt, oder sich wohl gar nicht ausführen lässt. Sie bieten bei richtiger Construction den Vortheil dar,

dass während der Röstung irgend eines Erzes oder Productes zu jeder Zeit, also auch für verschiedene Röstperioden, bei denen eine Temperaturverschiedenheit wesentlich ist, der erforderliche Grad von Hitze (vorzüglich wenn das Brennmaterial auf dem Roste mit Flamme verbrennt) leicht hervorgebracht und der Zutritt von atmosphärischer Luft regulirt werden kann. Das Brennmaterial, welches man bei derartigen Röstöfen in Anwendung bringt, besteht entweder in trocknem Holze oder in Steinkohlen, seltener in Torf oder Braunkohlen, obgleich letztere, wenn sie nicht zu erdig sind, sich ebenfalls anwenden lassen. Mit Vortheil wendet man auch in vielen Fällen gasförmiges Brennmaterial an und stellt dasselbe entweder aus Steinkohlen, die nicht zu stark backen (Sinterkohlen) oder aus Braunkohlen, Torf etc., oder aus einem Gemenge von Steinkohlen oder andern aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden festen Brennmaterialien und Coaks oder der durch den Rost der Flamm-Schmelzöfen gefallenen Cynder (aus Coaks und etwas verschlackter Asche bestehend) in einem Generator so her, dass sich ein Gemenge von Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und dampfförmigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff ausscheidet, welches mit dem Stickstoffgas der zersetzten atmosphärischen Luft das gasförmige Brennmaterial bildet.

Die einzelnen Theile eines Heerd-Röstofens mit directer Flamm-Feuerung sind, was den Röstraum und diejenigen Theile des Ofens betrifft, welche zur Abführung der Gase und Dämpfe dienen, im Allgemeinen nicht verschieden; eine Verschiedenheit findet aber in der Feuerungs-Vorrichtung statt, je nachdem entweder feste, flammegebende oder gasförmige Brennmaterialien angewendet werden.

a) Heerd-Röstöfen mit directer Flamm-Feuerung, die mit festem, flammegebendem Brennmaterial geheizt werden. — Zug-Flammröstöfen oder kurzweg Flamm-Röstöfen.

Bei einem Heerd-Röstofen, welcher direct durch die Flamme eines festen Brennmaterials geheizt wird, unterscheidet man folgende Theile: 1) den Rost mit Aschenfall, 2) den Schürraum mit der Schüröffnung (Schürloch), 3) die Feuerbrücke, 4) das Flamm- oder Heerd-Gewölbe, 5) den Heerd, 6) die Arbeitsöff-

nung (bei Oefen von grossen Dimensionen zwei und mehrere Arbeitsöffnungen), 7) den Fuchs und 8) die Esse; in den meisten Fällen steht aber der Fuchs nicht unmittelbar mit der Esse in Verbindung, sondern er führt die aus dem Ofen entweichenden Gase und Dämpfe zunächst 9) in besondere Flugstaubkammern oder Condensatoren, welche zwischen dem Fuchs und der Esse angebracht sind.

Soll mit einem festen, flammegebenden Brennmaterial der grösste Effect hervorgebracht werden, so ist, bei dem gegebenen Verhältniss der Rostfläche zur Heerdfläche, deren Länge in der Regel etwas mehr beträgt als ihre Breite, die Fuchsöffnung (der Querschnitt des Fuchses unmittelbar an dem Röstraume) so weit zu verengen, dass, wenn der Ofen mit einem flachen Gewölbe, einer niedrigen Feuerbrücke und einer hinreichend hohen Esse versehen ist, im Röstraume der erforderliche Hitzgrad noch leicht hervorgebracht werden kann. Sehr zweckmässig ist es, wenn der Fuchs da, wo er sich an die gewöhnlich zusammengezogene Stelle des Röstraumes anschliesst, bei geringer Höhe fast dieselbe Breite des zusammen gezogenen Endes des Heerdes besitzt. Bei manchen Oefen ist indessen der Fuchs weit schmäler und dafür höher; was aber in Bezug auf gute Benutzung der Hitze nicht zu loben ist, weil sich die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials nebst der, durch die Arbeitsöffnung oder durch besondere Züge (Kanäle) in den Umfassungswänden des Ofens oder in der Feuerbrücke, zur Oxydation eintretenden atmosphärischen Luft, über dem den Heerd bedeckenden Röstgute nicht so gleichmässig ausbreiten, als bei einem breiten und niedrigen Fuchse.

An Orten, wo das Brennmaterial zu einem billigen Preise zu haben ist, vergrössert man den Röstraum oft dadurch, dass man die Feuerbrücke sowohl, als auch das Gewölbe höher anlegt, als es der zweckmässigen Benutzung des disponiblen Brennmaterials angemessen ist, um grössere Quantitäten von Erz auf einmal der Röstung aussetzen zu können; auch führt man zuweilen zur Ersparung an Baukosten die Essen von geringerer Höhe auf, als es eigentlich geschehen sollte. Alle diese Abweichungen sind aber, wenn es auf eine vollständige Abröstung irgend eines Erzes oder Hüttenproductes nach gewissen Regeln abgesehen ist, nicht zu empfehlen, weil sie den Prozess des

Röstens beeinträchtigen, vorzüglich wenn die Röstpost bei schwer oxydirbarer Beschaffenheit zu stark ist, und daher die einzelnen Theile derselben zu hoch über einander zu liegen kommen. Sollen grössere Quantitäten von Erzen oder Hüttenproducten auf einmal der Röstung unterworfen werden, so ist es am zweckmässigsten, einen Flammofen von grösseren Dimensionen anzuwenden, dessen Heerdfläche gross genug ist, um eine dergleichen Quantität aufnehmen zu können, ohne dass die einzelnen Theile derselben zu hoch über einander zu liegen kommen. Ausnahmen dürfen nur in solchen Fällen stattfinden, wenn Erze, die in Folge eines hohen Schwefelgehaltes sich leicht entzünden und bei gehörigem Luftzutritt die zur Oxydation erforderliche Temperatur von selbst entwickeln, blos bis zu einem gewissen Grad von Vollkommenheit abgeröstet zu werden brauchen. Ja es ist sogar für blendig-kiesige Erze von Vortheil, die Röstpost zu verstärken, dafür aber die Röstzeit zu verlängern, weil in diesem Falle die Röstpost heisser wird, mehr atmosphärische Luft in dieselbe eindringt, und die Abröstung deshalb auch vollständiger geschieht.

Werden Flammöfen von grösseren Dimensionen angewendet, so müssen ebenfalls, wie bei kleineren Oefen, zur zweckmässigsten Benutzung des Brennmaterials, Rostfläche, Heerdfläche und Fuchsöffnung in einem richtigen Verhältnisse stehen; auch muss die Esse von hinreichender Höhe aufgeführt werden. In den meisten Fällen ist es von Vortheil, die Fuchsöffnung durch einen Schieber mehr oder weniger verkleinern zu können, weil dadurch der Zug im Ofen ganz nach Erforderniss zu reguliren ist. Man lässt dergleichen Schieber gewöhnlich aus starkem Eisenblech anfertigen, bringt einen solchen aber nicht immer im Fuchse, sondern, um ihn vor Verbrennung zu schützen, an irgend einer Stelle des untern Theils der Esse oder der Flugstaubkammer an, und zwar so, dass es dem Arbeiter möglichst wenig Mühe verursacht, auch wirklich Gebrauch von einem solchen Schieber zu machen. Soll der Schieber unmittelbar im Fuchse angebracht werden, was in gewissen Fällen, namentlich wenn die Hitze im Ofen nach und nach bis zum starken Rothglühen steigen muss, sehr zweckmässig erscheint, so ist ein Schieber anzuwenden, der durch die im Fuchse vorhandene Hitze nicht zerstört wird. Ein solcher Schieber ist aus feuer-

fester Thonmasse anzufertigen, stark zu brennen und an der einen langen Seite, die ihre Richtung nach oben erhalten soll, mit einer eisernen Einfassung versehen so im Fuchse des Ofens anzubringen, dass durch ihn die Fuchsöffnung ihrer ganzen Breite nach von oben nach unten nach Erforderniss verschlossen und er selbst durch eine Zugstange in Bewegung gesetzt werden kann; er ist durch einen, seiner Länge und Breite entsprechenden, freien schlitzförmigen Raum über dem Fuchse einzusenken und dieser Raum ist oben, bis auf eine kleine Oeffnung für die Zugstange, abzudecken, damit daselbst weder Gase noch Dämpfe entweichen können. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, dass sich der Fuchs in horizontaler Richtung, mehrere Zolle von der Heerdfläche senkrecht entfernt, zwischen dem Heerde und dessen Gewölbe an den Röstraum anschliesst; da man aber bei Oefen von grösseren Dimensionen mit mehreren Arbeitsöffnungen, zur Gewinnung an Platz, den Fuchs in der Regel mit dem Heerdgewölbe in Verbindung setzt, so muss der Mechanismus zur Bewegung des Schiebers natürlich auch ein anderer sein.

Obgleich ein Schieber im Fuchse oder in der Esse etc. zur Regulirung des Luftzuges im Ofen und dem davon abhängenden höheren oder niederen Temperaturgrade für gewisse Fälle als ganz zweckmässig, ja sogar als nothwendig betrachtet werden muss, namentlich wenn, wie bereits erwähnt, die Temperatur nach und nach, und endlich bis zu derjenigen steigen soll, die man überhaupt hervorbringen kann, so wendet man zu Hervorbringung eines höheren oder niederen Hitzgrades in vielen Fällen doch auch ein anderes Mittel an, welches darin besteht, dass man die Menge des Brennmaterials auf dem Roste nach Erforderniss vermehrt oder vermindert. Wenn dieses Mittel auch in gewissen Fällen, wo es nicht nachtheilig ist bei niedriger Temperatur viel atmosphärische Luft in den Ofen eindringen zu lassen, für sich allein schon dazu dient den beabsichtigten Zweck zu erreichen, so treten aber Fälle ein, wo ein zu grosser Ueberschuss von atmosphärischer Luft wieder nachtheilig wirkt, und wo eine Regulirung des Luftzuges im Ofen mittelst eines angebrachten Schiebers als höchst nothwendig erscheint.

Aus folgenden Zeichnungen wird die Einrichtung der in ihrer Construction mehr oder weniger abweichenden Flamm-Röstöfen noch deutlicher hervorgehen.

Fig. 1 *a* ist eine monodimetrische Zeichnung von der innern Einrichtung eines Ungarischen Flamm-Röstofens mit Trockenheerd und Flugstaubkammer, und Fig. 1 *b* ein Grundriss des Röst- und Trockenheerdes und des Rostes.

Fig. 1 *a*.

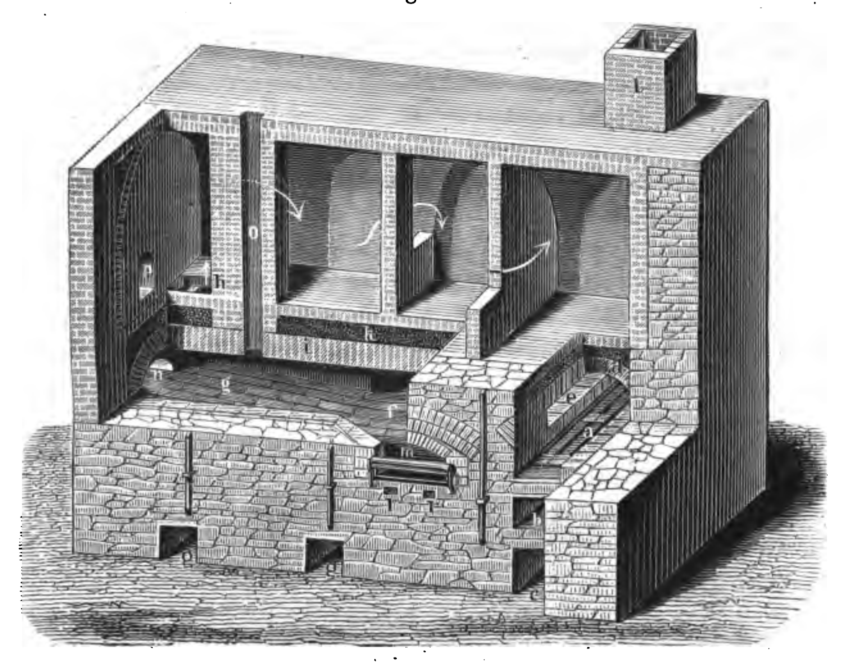
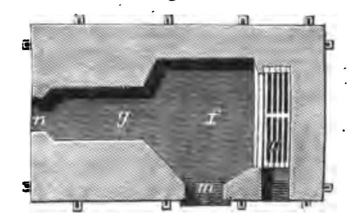


Fig. 1 *b*.



a ist der aus 5 gusseisernen Roststäben bestehende 6 Fuss lange und 1 Fuss 4 Zoll breite Rost, auf welchen das Brennmaterial durch eine Schüröffnung geschüttet wird, die in Fig. 1 *a* aber nicht zu sehen ist; *b* der Aschenfall, welcher sich bis *c* erstreckt; *d* das über den Feuerungsraum gespannte Gewölbe, aus feuerfesten gebrannten Thonziegeln bestehend, welches mit den vorgenannten Theilen den sogenannten Windofen bildet; *e* die Feuerbrücke, über der sich das Flammloch befindet, durch welches die Flamme aus dem Windofen unmittelbar auf den aus 4 Zoll starken gebrannten

Thonplatten bestehenden Röstheerd *f* tritt, und sich daselbst ausbreitet; *g* ein aus gleichem Material bestehender Trockenheerd, über welchen die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, so wie die sich bei der Röstung bildenden flüchtigen Röstproducte vom Röstheerde aus hinwegströmen, daselbst zum Abtrocknen des zu röstenden Erzes dienen, und hierauf durch den mit einem Schieber versehenen Fuchs *h* in die erste, mehrerer zusammenhängender, Flugstaubkammern übergehen, die durch das Heerdgewölbe *i* und eine Schlackenlage *k* (als schlechter Wärmeleiter) von den beiden Heerden getrennt sind; *l* die Esse, durch welche alle Gase und die nicht zur Condensation gelangenden Dämpfe aus der letzten Kammer sich in der Atmosphäre zerstreuen; *m* ist die Arbeitsöffnung, an welcher sich eine, mit schräger Richtung eingelegte gusseiserne Platte, so wie eine eiserne Walze als Unterlage für das Röstgezäh befindet; *n* ist eine zweite Arbeitsöffnung, durch welche das auf dem Trockenheerde befindliche Erz ausgebreitet und später auf den Röstheerd geschoben wird, die aber während der Röstarbeit selbst mit einer eisernen Thür verschlossen bleibt; *o* ist ein senkrechter Kanal, durch welchen das zu röstende Erz vom Beschickungsboden auf den Trockenheerd herabgelassen, und der, während der Ofen im Gange ist, mit einer steinernen Platte verdeckt wird; *p* ist eine von mehreren zu den Flugstaubkammern führenden Oeffnungen, die mit eisernen Thüren verschlossen werden; *qq* und *rr* sind Kanäle zur Abführung der Feuchtigkeit aus dem untern Theile des Ofens. Auch ist an der vordern Seite des Röstofens eine Mantelesse angebracht, die in der Zeichnung nicht zu sehen ist; sie führt die zuweilen aus der Arbeitsöffnung in geringer Menge ausströmenden Gase und Dämpfe durch einen Kanal direct in die Hauptesse, und dient daher vorzugsweise zum Schutze der Arbeiter.

Die beiden Heerde haben folgende Dimensionen: beim Röstheerde beträgt die Entfernung von der eisernen Platte an der Arbeitsöffnung bis an die gegenüber stehende Seitenmauer 7 Fuss 4 Zoll; und von der Feuerbrücke bis Trockenheerd 7 Fuss; der Trockenheerd ist 6 Fuss lang und 3 Fuss 7 Zoll breit. Die Hauptarbeitsöffnung ist 2 Fuss 8 Zoll breit und in der Mitte 1 Fuss 2 Zoll und an den Seiten 8 Zoll hoch. In einem solchen Ofen können auf einmal $4\frac{1}{2}$—5 Ctr. Erz, vorzugsweise aus

Schwefelmetallen bestehend, in Zeit von circa 5 Stunden bei einem Aufgange von 1,5 Ctr. Steinkohlen abgeröstet werden.

Dergleichen Oefen mit Trockenheerd wendete man früher bei den Freiberger Schmelzhütten zum Rösten silberhaltiger Bleiglanze, so wie auch beim Amalgamirwerke zum Rösten der durch Amalgamation zu entsilbernden kiesigen- und überhaupt blei- und kupferfreien Silbererze an; da aber die Trockenheerde den Vortheil nicht in dem Maasse gewährten, wie man sich denselben von ihnen versprach, so hat man in neuerer Zeit bei den Ungarischen Flamm-Röstöfen dergleichen Heerde wieder weggelassen.

Einen Ungarischen Flamm-Röstofen mit Flugstaubkammern ohne Trockenheerd, wie dergleichen bei den Freiberger Schmelzhütten und dem dasigen Amalgamirwerke zum Rösten der silberhaltigen Bleierzbeschickungen und der zu amalgamirenden Silbererze neben andern grösseren, theils auf gewöhnliche Rostfeuerung, theils auf Gasfeuerung eingerichteten Flamm-Röstöfen, gegenwärtig noch mit angewendet werden, stellen die Figuren 2 *a* und 2 *b* vor.

Fig. 2 *a*.

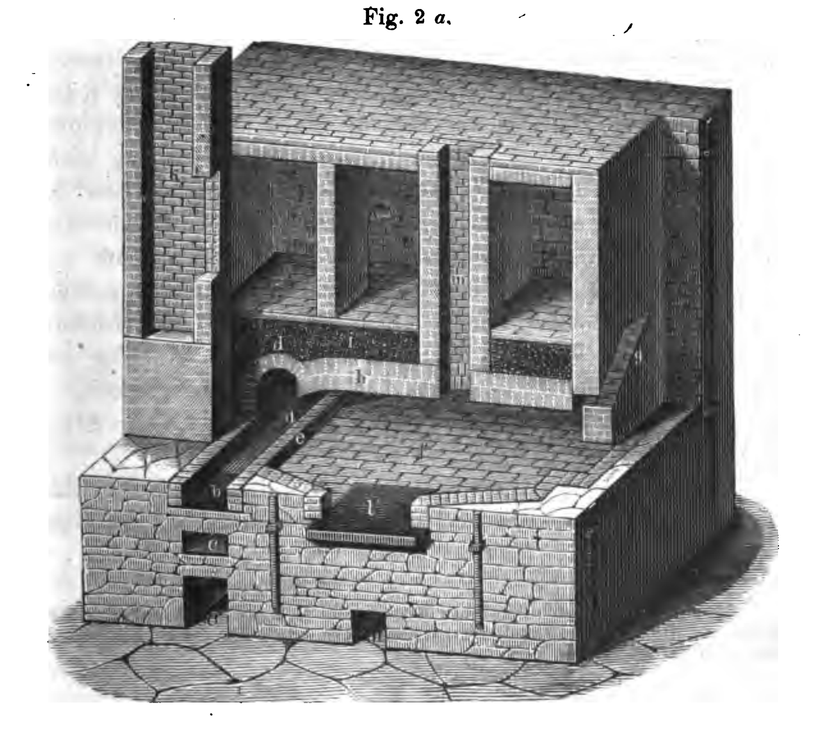
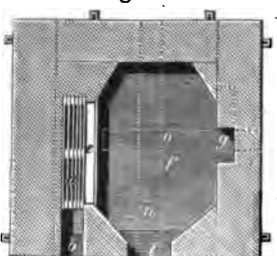


Fig. 2 *b*.



In der Hauptsache stimmt die Einrichtung dieses Ofens mit der des vorhergehend beschriebenen Ofens überein. *a* der aus 5 gusseisernen Stäben bestehende Rost, welcher 5 Fuss 8 Zoll lang und 1 Fuss 3 Zoll breit ist; *b* die Schüröffnung; *cc* der Aschenfall; *d* das über den Feuerungsraum gespannte Gewölbe; *e* die Feuerbrücke; *f* der Röstheerd, welcher 10 Fuss lang und 7 Fuss 2 Zoll breit ist; *h* das Heerdgewölbe, welches vom Heerde in der Mitte 14 Zoll und an den Seiten 10 Zoll Abstand hat; *g* der Fuchs, welcher in schräger Richtung mit der ersten der zusammenhängenden vier Flugstaubkammern, die sämmtlich auf dem Heerdgewölbe *h* und einer Schlackenschicht *i* aufruhen, in Verbindung steht 1). *k* die Esse, *l* die 2 Fuss 8 Zoll breite und 14 Zoll in der Mitte und 8 Zoll an den Seiten hohe Arbeitsöffnung mit der eisernen Vorheerdplatte (die eiserne Walze fehlt); *m* ein senkrechter Kanal, durch welchen das zu röstende Erz vom Beschickungsboden unmittelbar auf den Röstheerd herabgelassen, und der während der Zeit, als sich das Erz auf dem Heerde befindet, mit einer steinernen Platte verdeckt ist; *n* ein Kanal zur Abführung der Feuchtigkeit, der noch mit einem zweiten Kanal *o* (Fig. 2 *b*) zu gleichem Zwecke in Verbindung steht. Die vordere Seite dieses Röstofens ist ebenfalls wie die bei jenem Ofen mit einer Mantelesse versehen, welche die zuweilen aus der Arbeitsöffnung ausströmenden Gase und Dämpfe aufnimmt und durch einen gemauerten Kanal der Hauptesse zuführt.

In einem solchen Ofen werden auf einmal 7 Ctr. Bleierzbeschickung in Zeit von 6 Stunden bei einem Aufgang von 1,7 Ctr. Steinkohlen, oder $4\frac{1}{2}$ Ctr. Amalgamirbeschickung in Zeit von 5 Stunden bei einem Aufwand von 2,4—2,5 Ctr. Steinkohlen geröstet.

Es giebt auch Flamm-Röstöfen, bei welchen sich der Rost an der der Arbeitsseite entgegengesetzten Seite befindet, und

1) Bei einigen Oefen hat der Fuchs vom Röstraum aus anfangs eine geneigte Richtung und steigt dann senkrecht nach der ersten Flugstaubkammer in die Höhe.

die so eingerichtet sind, dass von 2 Seiten geschürt werden kann. Dergleichen Oefen sind gewöhnlich mit einem langen gemauerten Kanal, einem sogenannten „Giftfang“ in Verbindung gesetzt; sie dienen auf den sächsischen Zinnhütten zum Rösten der mit Arsenkies etc. gemengten Zinnsteinschliche, wobei man die sich bildende, dampfförmig aufsteigende arsenige Säure gemeinschaftlich mit der zugleich entstehenden gasförmigen schwefligen Säure und den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials (des Holzes) in den Giftfang treten lässt, um der arsenigen Säure durch Abkühlung Gelegenheit zur Condensation zu geben, damit sie sich in einem krystallinisch körnigen Zustande als „Giftmehl“ absetzen kann, wie wir im sechsten Abschnitte bei der Condensation flüchtiger Röstproducte dies näher kennen lernen werden. Der Heerd eines solchen Röstofens (gewöhnlich Brennofen genannt) ist 12 bis 18 Fuss im Lichten lang, und hinten beim Roste so wie bis vor, etwa 4 Fuss noch von der Arbeitsöffnung entfernt, 8 bis 10 Fuss breit; von hier aus nach der Arbeitsöffnung zu, nimmt er aber rasch an seiner Breite so ab, dass dieselbe endlich nur noch etwa 2 Fuss beträgt. Der Rost, aus gebrannten Thonsteinen bestehend, liegt mit der Heerdsohle in einer Ebene und ist durch eine 6 Zoll hohe Feuerbrücke vom Heerde getrennt. Das über den Heerd und zugleich über den Feuerungsraum gespannte Gewölbe ist hinten am Roste 18 bis 24 Zoll vom Heerde entfernt. Der Fuchs, durch welchen die flüchtigen Röstproducte mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials in den Giftfang gelangen, befindet sich in der Nähe der Arbeitsöffnung im Gewölbe, und kann mit einem Schieber verschlossen werden, wenn man z. B. reducirend rösten (S. 3), und die dabei flüchtig werdenden Gase und Dämpfe durch eine besondere, mit der Arbeitsöffnung in Verbindung stehende Esse in die Atmosphäre leiten will. Das zu röstende Zinnerz wird durch eine, in der Mitte des Gewölbes befindliche Oeffnung auf den Heerd gebracht, dieselbe aber während des Röstens mit einer Thonplatte verschlossen erhalten. Man röstet in einem solchen Ofen auf einmal 12 bis 14 Centner Zinnerzschlich ab. Die Dauer der Röstzeit ist aber sehr verschieden, je nachdem der Zinnstein mit wenig oder mit viel Schwefelkies, Arsenkies etc. gemengt ist. Ist der Zinnstein sehr mit Arsenkies verunreiniget, so verlangen 12 Centner Schlich, die etwa 2 Ctr.

Zinn enthalten, 22 bis 24 Stunden Röstzeit, wobei 5 bis 6 Ctr. Giftmehl gewonnen werden, und an Brennmaterial circa 1 Klftr. Scheit- oder Stockholz erforderlich ist. Bei geringerer Verunreinigung sind zuweilen nur 6 Stunden Zeit zum Rösten nöthig, wobei der Brennmaterial-Verbrauch natürlich auch ein weit niedrigerer ist.

Sehr vortheilhaft in gewissen Fällen ist ein Zug-Flammofen mit zwei über einander befindlichen Röstheerden, ein sogenannter Doppel-Röstofen, wie er schon früher auf der Gottesbelohnunger Hütte im Mansfeldischen zum Rösten des durch Amalgamation zu entsilbernden Kupfersteins angewendet wurde und seit Einführung der Extraction ebenfalls auch zum Rösten des durch diesen Prozess zu entsilbernden Kupfersteins dient. Fig. 3 *a*

Fig. 3 *a*.

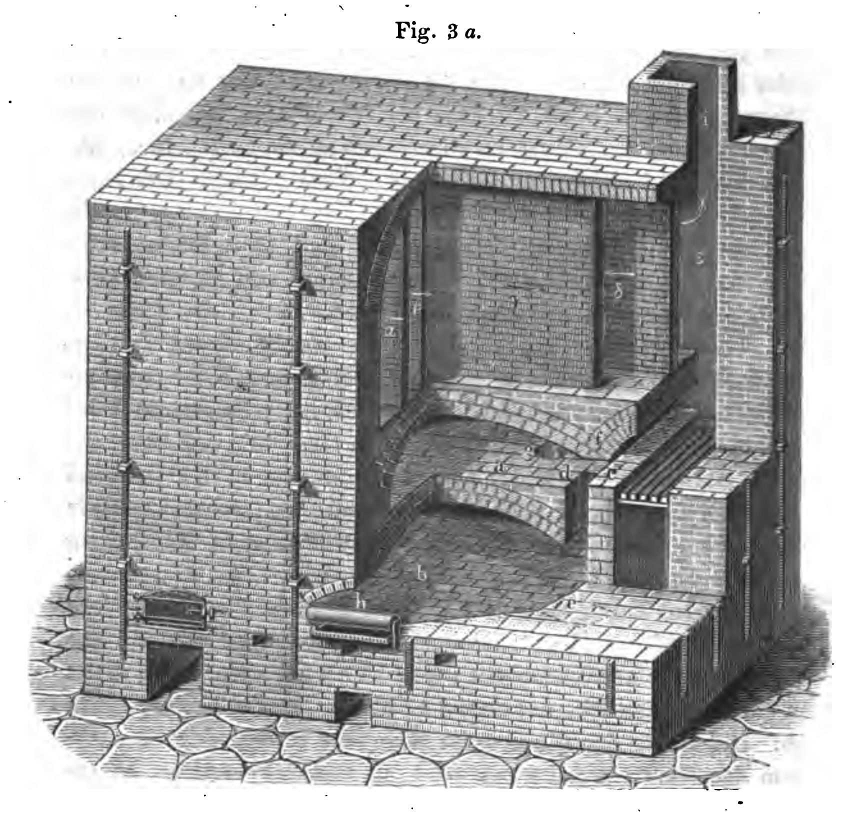
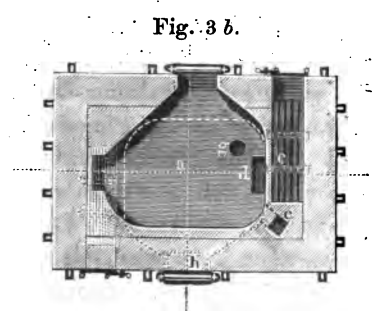


Fig. 3 *b*.



giebt ein Bild von der innern Einrichtung eines solchen Ofens, wie er früher, noch ehe die Extraction des Silbers mittelst Wasser eingeführt war, angewendet und von *Mitscherlich*, *Karsten*, *Scheerer*, *Grützner* u. A. beschrieben worden ist; aus Fig. 3 *b* ergiebt sich die Lage beider Heerde über einander, sowie die Form derselben von oben betrachtet.

Jeder der beiden überwölbten Heerde *a* und *b* steht mit einem besondern Windofen (Feuerungsraum mit Rost und Aschenfall) zur Feuerung mit Wellholz (Reissholz) in Verbindung, und ist von demselben nur durch eine 6 Zoll hohe Feuerbrücke *c* getrennt, welche Einrichtung sich aus Fig. 3 *a* beim obern Heerde ergiebt. Ein solcher Doppelofen lässt sich, je nachdem es die Umstände erfordern, auf zweierlei Weise gebrauchen: entweder wird jeder der beiden Heerde für sich, von dem ihm zugehörigen Windofen aus, erhitzt, oder nur der untere, und der obere dagegen durch die von dem untern aufsteigenden noch ziemlich heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials. In ersterem Falle wird der Fuchs *d*, welcher beide Heerd- oder Rösträume mit einander verbindet, durch eine eiserne Platte geschlossen, und die gasförmigen Verbrennungsproducte nehmen dann ihren Weg durch den Fuchs *e* (in Fig. 3 *a* durch punktirte Linien angedeutet) in die Flugstaubkammer α, während die des obern Heerdes durch den dem Roste gegenüberliegenden Fuchs (welcher in Fig. 3 *a* nicht zu sehen ist) in die dritte Kammer γ gelangen; sämmtliche Gase treten dann aus der letzten Kammer in die Esse. Obgleich hierbei die beiden Rösträume ganz ausser Verbindung gesetzt sind, und der Doppelofen die Function zweier einzelner Flammöfen übernimmt, so findet doch noch insofern ein Unterschied statt, als dem obern Heerde durch das Heerdgewölbe des untern Heerdes Wärme zugetheilt wird und deshalb für den obern Heerd weniger Brennmaterial erforderlich ist. Im zweiten Falle ist das Flammloch, durch welches die Flamme des Brennmaterials im ersten Falle in den obern Heerd- oder Röstraum tritt, nämlich zwischen der Feuerbrücke *c* und dem Gewölbe *f*, vermauert, der Fuchs *d* geöffnet,

der Fuchs *e* geschlossen und die Feuerung findet blos in dem untern Heerde zugehörigen Windofen statt. Die gasförmigen Verbrennungsproducte treten hierbei vom untern Röstraum durch den Fuchs *d* in den oberen und von hier in die Flugstaubkammer *α*. Auf diese Weise werden beide Heerde nur von einem einzigen Windofen aus erhitzt, wobei sich eine noch grössere Ersparniss an Brennmaterial herausstellt, als im ersten Falle. Da indessen der obere Heerd weit weniger heiss wird, als der untere, so gebraucht man ihn auch hauptsächlich nur zum Vor-Rösten, wobei ohnedem eine starke Hitze nicht angewendet werden darf, den untern dagegen zum Gut-Rösten, wobei eine höhere Temperatur angewendet werden muss. Ist das Gut-Rösten auf dem untern Heerde beendiget, so wird die Röstpost durch die Arbeitsöffnung *h* herausgezogen und die auf dem obern Heerde *a* vorgeröstete nächste Post durch die bis dahin geschlossen gewesene Oeffnung *g* auf den untern Heerd *b* gebracht, der obere Heerd aber sofort wieder mit einer neuen Post rohen Röstgutes besetzt. Die Arbeitsöffnung, welche zum obersten Röstraum führt, befindet sich, wie aus Fig. 3 *b* ersichtlich ist, auf der der untern Arbeitsöffnung *h* entgegengesetzten Seite, weshalb auch 2 Arbeiter zugleich, ohne einander hinderlich zu sein, bei einem solchen Doppelofen beschäftiget sein können.

Seitdem in Mansfeld durch Herrn *Ziervogel* die Extraction des Silbers, als schwefelsaures Silberoxyd, aus dem gerösteten Kupferstein mittelst Wasser eingeführt ist, treten die gasförmigen Verbrennungs- und Röstproducte aus dem untern Röstraum nicht mehr in den obern, sondern direct durch den Fuchs in die nächste Flugstaubkammer; weshalb auch der obere Röstraum von allen Seiten, bis auf die Arbeitsöffnung und den Fuchs, durch welchen letzteren die gas- und dampfförmigen Röstproducte in die Flugstaubkammern abziehen, geschlossen ist. Der obere Heerd heisst: blinder Heerd und dient blos zum „Abschwefeln“ des Kupfersteins; er wird nur durch Wärmeleitung, und zwar von dem Gewölbe des untern Röstraumes aus, erhitzt. Der untere Heerd dient zum „Oxydiren und Todtrösten“ des abgeschwefelten Kupfersteins; er ist, da er eine starke Hitze aushalten muss, aus feuerfesten Thonplatten hergestellt, während der obere Heerd nur aus gewöhnlichen Backsteinen besteht. Die Dimensionen sind folgende: der Feuerungsraum ist 8 Fuss

4 Zoll lang, 18 Zoll breit und hoch mit 8 Roststäben von 8 Fuss 6 Zoll Länge versehen; die Feuerbrücke ist 6 Fuss 7 Zoll lang, 10 Zoll breit und reicht 12 Zoll über den Röstheerd und 14 Zoll über die Rostfläche. Das Heerdgewölbe ist fast flach in der Längenrichtung; in der Mitte des Heerdes hat es 20 Zoll und an der Feuerbrücke etwa 18 Zoll Abstand. Der Heerd ist von der Feuerbrücke bis zum Fuchse 8 Fuss 2 Zoll lang; seine grösste Breite an der hintern Seite bis zur Arbeitsöffnung beträgt 9 Fuss 7 Zoll. Der obere Heerd ist 9 Fuss lang; seine grösste Breite beträgt 9 Fuss 9 Zoll. Es sind auf dem Werke zu Gottesbelohnung 7 solcher Doppel-Röstöfen vorhanden, von denen 5 eine gemeinschaftliche Mantelesse haben. Zur Zuführung der Luft und zur Entfernung der Asche dient ein 5 Fuss hoher und 3 Fuss breiter überwölbter Kanal, welcher etwas seitwärts 6 Fuss unter der Rostfläche durch das ganze Fundament der Sohle geht; aus diesem Kanal verzweigen sich Luftkanäle unter die einzelnen Feuerungsräume. Die Luftkanäle und Füchse sind mit Schiebern versehen. Jeder Ofen besitzt seine eignen Flugstaubkammern, aus welchen die noch heissen gasförmigen Verbrennungs- und Röstproducte in Trockenräume für die Rückstände und hierauf in eine gemeinschaftliche Esse abziehen, die eine Höhe von 154 Fuss hat.

In einem solchen Doppel-Röstofen werden 4½ Centner fein gemahlener Kupferstein, je nachdem dieses Product beschaffen ist, in Zeit von 4½ bis 5½ Stunden gut geröstet, wozu 1¾ bis 2 Schock Wellholz erforderlich sind. Wollte man die Röstung auf einem und demselben Heerde ausführen, so würde nicht allein die doppelte Zeit, sondern auch mehr Brennmaterial erforderlich sein; auch würde man das Abschwefeln (welches bei möglichst geringer Hitze geschehen muss) nicht so in seiner Gewalt haben.

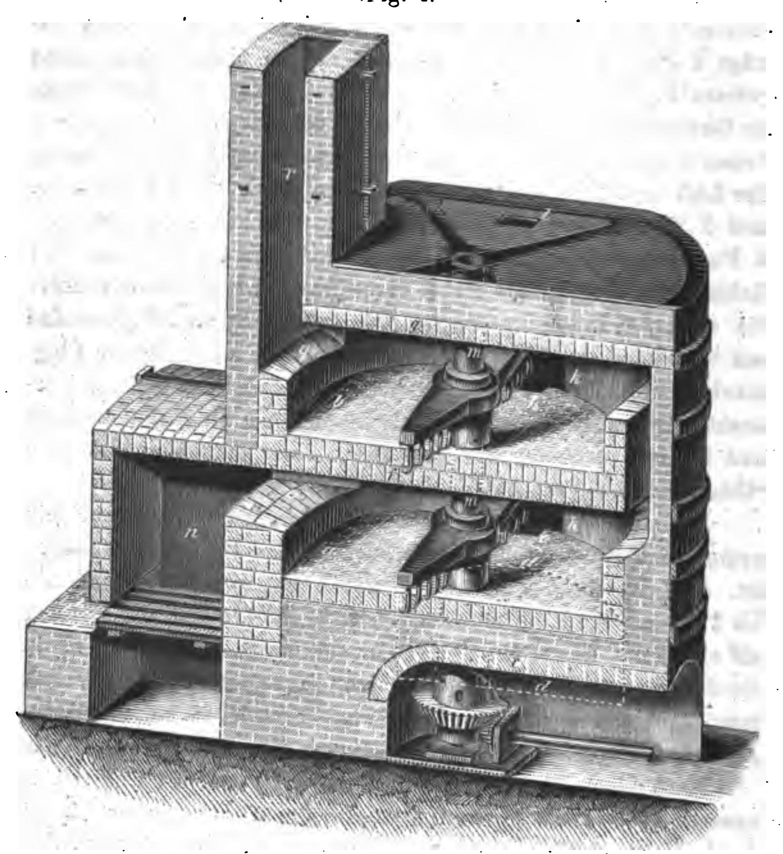
Nach einer Mittheilung von *Gurlt*[1]) ist man in England in neuerer Zeit darauf bedacht gewesen, die üblichen Röstöfen für geschwefelte Kupfererze und Kupferstein in ihrer Construction dahin abzuändern und zu verbessern, dass bei der Röstarbeit ein geringerer Zeitaufwand und auch weniger Arbeitskraft nöthig ist,

1) Dessen Bemerkungen über die neueren Fortschritte des Kupferhüttenprozesses in England. Berg- und hüttenmännische Zeitung. 1852 S. 265, ff.

als bei der gewöhnlichen Einrichtung. Um dahin zu gelangen, hat *Parkes* einen eigenthümlichen Röstofen construirt, welcher die Handarbeit grösstentheils entbehrlich macht, indem dieselbe durch Maschinenkraft ersetzt wird, welche in England ziemlich wohlfeil ist.

Dieser Röstofen ist, wie sich aus nachstehender Fig. 4 er-

Fig. 4.



giebt, in Bezug auf seine Construction ein Doppelofen mit zwei Heerden, welche so über einander liegen, dass die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, welche den untern Röstraum erhitzen, durch einen Schlitz in den obern Röstraum und von diesem aus durch den Fuchs in die Esse geführt werden.

Der untere Heerd *a*, welcher kreisrund ist, und einen Durchmesser von 12 Fuss hat, ruht 3 Fuss über der Hüttensohle auf einem aus Ziegelsteinen bestehenden Gewölbe *c*, welches sich zum Theil unter dem Niveau der Hüttensohle, bei einer Höhe und Breite von 5 Fuss, vom Feuerungsraume weg 11,5 Fuss bis an die gegenüberliegende Seite erstreckt. Zu beiden Seiten dieses Gewölbes befinden sich zwei andere Gewölbe von 8 Fuss Breite, 5 Fuss Höhe und 2,5 Fuss Tiefe, von denen das eine in der Zeichnung durch punktirte Linien *dd* angedeutet ist; diese Gewölbe stehen durch Oeffnungen von 1 Quadratfuss Querschnitt mit dem untern Heerde in Verbindung, von welchen die eine dieser Oeffnungen bei *c* zu sehen ist. Der untere Heerd ist mit einem Gewölbe *f* überspannt, welches zugleich als Träger für den obern Heerd *b* dient; seine Entfernung vom untern Heerde beträgt in der Mitte 4 Fuss und an den Seiten 2 Fuss. Es ist aus feuerfesten Thonziegeln hergestellt, und verlängert sich nach dem Feuerungsraum *n* hinaus, wo es zugleich das Gewölbe für denselben mit bildet. Der Feuerungsraum *n* hat im Innern auf dem Roste eine Länge und Breite von 4 Fuss, also 16 Quadratfuss Rostfläche, und steht durch einen Feuerkanal, welcher über der Feuerbrücke *o* liegt und 2 Fuss hoch ist, mit dem Röstraum in Verbindung. Der Rost liegt 2 Fuss unter dem Niveau der Heerdsohle und wird durch eine in der Seitenwand des Feuerungsraumes angebrachte Füll- oder Schür-Oeffnung von 1 Quadratfuss Querschnitt mit dem nöthigen Brennmaterial (Steinkohlen) versehen. Die Feuerbrücke *o* ist 2 Fuss hoch, 2 Fuss lang und an dem Feuerungsraum 4 Fuss breit, während sie sich nach dem Ofen zu bis zu 7 Fuss erweitert. Der Heerd hat an jeder Seite ein Arbeitsthor *k* von 3 Fuss Breite und 2 Fuss Höhe, welches mit einer gusseisernen Doppelthür zum Verschliessen versehen ist.

Auf der, der Feuerbrücke gegenüber liegenden Seite befindet sich der bereits erwähnte Schlitz *p* von 1 Fuss Breite und 4 Fuss Länge, der die Verbindung des untern Heerdes mit dem oberen herstellt. Letzterer hat die Dimensionen des untern Heerdes und ebenfalls auch zwei verschliessbare Arbeitsthore, von welchen das eine in der Zeichnung zu sehen und, wie das des untern Heerdes mit *k* bezeichnet ist; vor jedem der beiden Thore ist eine quadratische Oeffnung *h*, von 1 Fuss Seiten-

länge im obern Heerde zur Communication mit dem untern Heerde angebracht. Der obere Heerd ist mit einem Gewölbe *g* bedeckt, welches eben so, wie das Gewölbe *f* construirt ist, und durch den Schlitz *q* in den Fuchs *r* übergeht, welcher mit einer hohen Esse in Verbindung steht. Beide Heerde, so wie überhaupt alle innern gemauerten Theile des Ofens bestehen aus feuerfesten Thonziegeln, während der äussere Ausbau mit gewöhnlichen gebrannten Mauerziegeln ausgeführt ist. Die Decke des Ofens, welche von zwei sich gegenüber befindlichen Löchern zum Aufgeben der Charge durchbrochen, und von denen das eine in der Zeichnung zu sehen und mit *l* bezeichnet ist, ist mit eisernen Platten belegt.

Durch den ganzen Ofen geht nun im Centrum von der Decke durch beide Heerde hindurch, bis in das Gewölbe *c* eine stehende Welle *m*; dieselbe ist aus Gusseisen, im Innern hohl und aus 3 Stücken zusammengesetzt; sie steht am untern Ende, wo sie etwas stärker ist, auf einem Zapfen in einem am Boden befestigten Zapfenlager, und ist mit einem gusseisernen conischen Rade von 3 Fuss Durchmesser besteckt. In dieses letztere greift ein kleines senkrechtes Koppelrad von 1 Fuss Durchmesser, welches auf einer horizontalen Welle befestiget ist, so ein, dass mittelst desselben, sobald seine Welle mit einer Maschine in Verbinduug gesetzt wird, die ganze stehende Welle *m* in rotirende Bewegung kommt. Dieselbe ist am untern Ende im Gewölbe *c* mit mehreren Löchern versehen und am obern Ende offen, so dass beständig ein kalter Luftstrom durch sie hindurchgehen und sie kühl erhalten kann. Das obere Ende dieser Welle geht in einer Führung, welche in dem Mittelpunkte eines starken, aus 4 Stücken bestehenden, gusseisernen Kreuzes liegt, das auf der Decke des Ofens angebracht ist und die Führung unverrückt in ihrer Stelle erhält, während es zugleich noch zur Befestigung des Ofens wesentlich mit beiträgt.

Ueber jeder der beiden Heerdsohlen befindet sich, 1 Fuss von derselben entfernt, ein starker gusseiserner Kranz von 2,5 Fuss Durchmesser und 6 Zoll Stärke auf die Welle aufgesteckt; er dient zur Befestigung je zweier horizontaler gusseiserner Arme von 4 Fuss Länge, die an ihrer untern Seite mit Zinken aus Gusseisen so armirt sind, dass sie mit derselben Krähle bilden. Diese Zinken, die mit ihrem untern Ende

noch 1 Zoll von der Heerdsohle entfernt stehen, werden in eine Rinne von der untern Seite der Arme seitwärts eingeschoben und in ihr so verkeilt, dass in dem einen Arme 6, in dem andern nur 5 Zinken, jedoch so stehen, dass die des einen Armes immer den Zwischenräumen des andern entsprechen.

Zur vollständigen Befestigung des Ofens ist nun noch der Feuerungsraum und der Fuchs stark verankert, und der erstere mit 5 starken eisernen Reifen umlegt, um das Auseinandergehen desselben bei der starken Hitze, welcher er ausgesetzt ist, zu verhindern. Durch die Anwendung der, durch den Ofen hindurchgehenden, Welle mit den Krählen wird der Ofen ein selbstwirkender, und bedarf zum Besetzen und Entleeren, so wie zur Wartung des Feuers nur menschlicher Kräfte, während er alle übrigen Arbeiten bei der Röstung allein und zwar mit einer solchen Präcision verrichtet, wie sie nur durch Maschinen erlangt werden kann. Der rotirenden Bewegung des Krähles angemessen, musste dem Röstheerde eine kreisrunde Form ertheilt werden, welche auch auf die Röstung um so vortheilhafter einwirkt, als bei derselben keine Ecken vorhanden sind, in denen sich bei den gewöhnlichen Röstöfen Partieen des Röstgutes anzusammeln pflegen, welche wegen ihrer entfernten und unbequemen Lage von den Arbeitsthoren, einer sorgfältigen mechanischen Bearbeitung entgehen.

Dieser Doppelofen gleicht insofern dem Mansfelder Doppelofen (s. Fig. 3), als die von dem untern Heerde entweichende Hitze zur vorbereitenden Röstung auf dem obern Heerde, welche zur Vermeidung eines Zusammenbackens oder Sinterns des Röstgutes bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden muss als die später folgende Röstung, noch vollständig ausreicht, und man daher das Brennmaterial sehr vortheilhaft benutzt; er weicht aber durch die zirkelrunde Form seiner beiden Heerde und auch dadurch von dem Mansfelder Doppelofen ab, als das Krählen des Röstgutes nicht durch Menschenkraft, sondern durch Maschinenkraft bewirkt wird.

Auf den Pembrey-copper-works in Carmarthenshire in Südwales, wo *Gurlt* zwei solcher Doppelöfen in vollem Gange gesehen hat, und in welchen sowohl Kupfererze als auch Kupferstein (in fein zertheiltem Zustande) zur weitern Verschmelzung in Flammöfen geröstet werden, geschieht die Arbeit in der

Weise, dass jeder Heerd mit 4 Tonnen (80 Centnern) Röstgut, und zwar der obere Heerd durch die nach demselben führenden Besatzlöcher *l l* besetzt wird, nachdem die Charge auf die Decke des Ofens vorgelaufen worden ist. — Das Chargiren des untern Heerdes geschieht dadurch, dass die auf dem obern Heerde abgeschwefelte Röstpost mit Krücken in die Löcher *h* gezogen wird, durch welche sie auf den untern Heerd fällt, nachdem die zuletzt auf ihr befindliche Röstpost, die vollständig todt geröstet worden, durch die Zuglöcher *e* in die Gewölbe *d d* gekrückt worden ist. In Folge des Besetzens durch die beiden Oeffnungen *l* oder *h* ist die Charge in zwei grösseren Haufen auf die Heerdsohle gestürzt, die mit einer Krücke auseinander gezogen werden, ehe man die Maschinerie, welche den Krähl in Bewegung setzt, anlässt. Die Röstung dauert nun auf jedem Heerde ununterbrochen 4 Stunden lang fort, während welcher Zeit der Krähl beständig die einzelnen Theile der Röstpost in ihrer Lage verändert, indem er sich in 2 Minuten einmal um seine Axe herumdreht.

Im ersten Stadium der Röstung sinkt die Temperatur des Ofens nicht unbedeutend herab, indem die soeben eingetragene kühle Charge demselben eine grössere Wärmemenge entzieht, als augenblicklich durch die Feuerung wieder ersetzt werden kann. Allmälig steigert sich jedoch die Temperatur wieder bis zu einer starken Rothglühhitze, durch welche eine Zerlegung der auf dem obern Heerde gebildeten schwefelsauren Metalloxyde erfolgt.

Da nun jede Charge 4 Stunden auf jedem Heerde, also 8 Stunden überhaupt im Ofen geröstet wird, so werden in 24 Stunden 6 Chargen gemacht, mithin in derselben Zeit eine Masse von 24 Tonnen oder 480 Centner Stein vollständig todtgeröstet. Der Kohlenverbrauch soll hierbei nur $1^1/_2$ Tonne oder 30 Centner in 24 Stunden betragen.

Gurlt spricht sich über diesen Doppelofen zwar sehr lobend aus und empfiehlt ihn nicht nur zu einer umfangreicheren Anwendung bei der Röstung von Kupfererzen und Kupfersteinen, sondern auch zur Röstung von Bleierzen und solchen beim Bleihüttenprozesse fallenden Zwischenproducten, welche, vor dem weiteren Verschmelzen in Flammöfen, geröstet werden müssen; er fügt aber hinzu, dass dieser Ofen zu solchen Röstarbeiten,

welche eine grössere Aufmerksamkeit des Röstens bedürfen, und bei denen durch zu starkes Rösten die Röstpost leicht verdorben werden kann, wie namentlich bei den Röstarbeiten behufs der Silberextraction, weniger geeignet sein möchte, weil es um so schwieriger ist, den Grad der Rösthitze mit Genauigkeit zu ermitteln, je grösser die Röstpost ist.

b) Heerd-Röstöfen mit directer Flamm-Feuerung, die mit gasförmigem Brennmaterial geheizt werden. — Gas-Flammröstöfen.

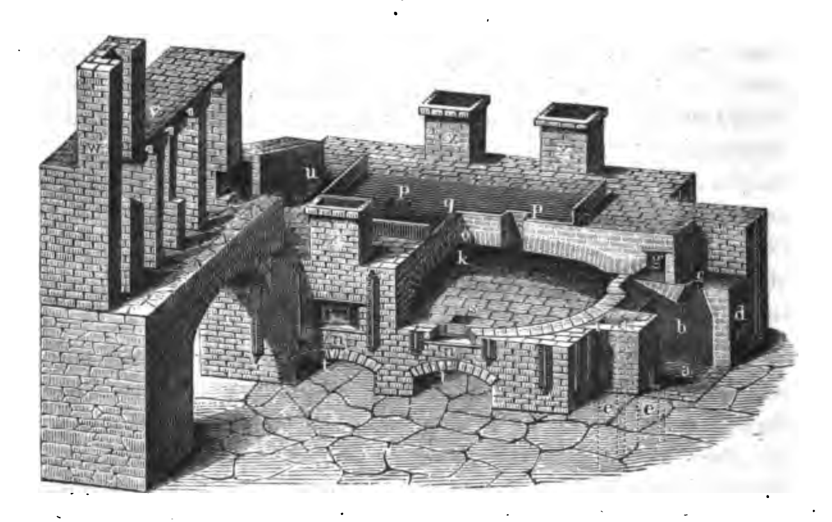
Bei einem Heerd-Röstofen, welcher direct durch die Flamme eines gasförmigen Brennmaterials geheizt wird, unterscheidet man: 1) den Gaserzeugungsraum (Generator) mit Rost und Aschenfall, 2) die Aufgebeöffnung (Füllöffnung) für das feste Brennmaterial, aus welchem die Gase erzeugt werden sollen, 3) den Gaskanal, 4) die Kanäle zur Zuführung der Verbrennungsluft, 5) den Verbrennungsraum; die übrigen Theile des Ofens sind in der Hauptsache dieselben, wie bei einem Röstofen, welcher direct durch die Flamme eines festen Brennmaterials geheizt wird (S. 9).

Bei einem Heerd-Röstofen, welcher auf Gasfeuerung eingerichtet ist, kann zwar das Brennmaterial mit grossem Vortheil benutzt werden, weil eine sehr vollständige Verbrennung der brennbaren Gasarten schon in der Zeit erfolgt, während dieselben aus dem Verbrennungsraum in den Röstraum treten; man hat es aber bei einem solchen Ofen nicht so in seiner Gewalt, die Temperatur für verschiedene Röstperioden nach Erforderniss zu verändern, als wie bei einem Röstofen, in welchem das feste Brennmaterial unmittelbar auf dem Roste mit Flamme verbrennt. Man sucht indessen auch hier zuweilen durch angebrachte Schieber die Luft zum Generator, so wie die, welche zur Verbrennung der Gase dient, so weit als es sich thun lässt, zu reguliren.

Fig. 5*a* zeigt die innere Einrichtung eines englischen Heerd-Röstofens mit Gas-Generator und mehreren Flugstaubkammern, wie dergleichen Oefen bei den Freiberger Schmelzhütten neben andern englischen Röstöfen mit gewöhnlicher Rost-

feuerung und den S. 15 bis 16 beschriebenen ungarischen Röstöfen mit Vortheil auf beste Benutzung eines festen Brennmaterials von geringer Qualität hauptsächlich zum Rösten silberarmer kiesiger und blendiger Erze angewendet werden; Fig. 5 *b* giebt ein Bild von der Form des Röstheerdes, und den zu demselben führenden vier Arbeitsöffnungen, so wie von der Einrichtung des Generators mit den Kanälen zur Zuführung der Verbrennungsluft in horizontalem Querschnitt; und Fig. 5 *c* ist ein senkrechter Durchschnitt des Generators mit der Einrichtung, wie die Gase verbrannt werden.

Fig. 5 *a*.



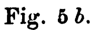
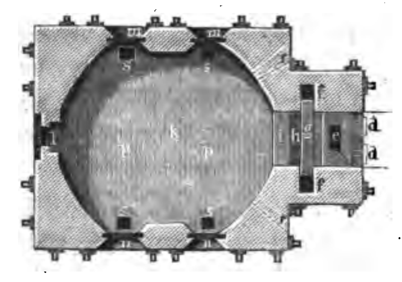
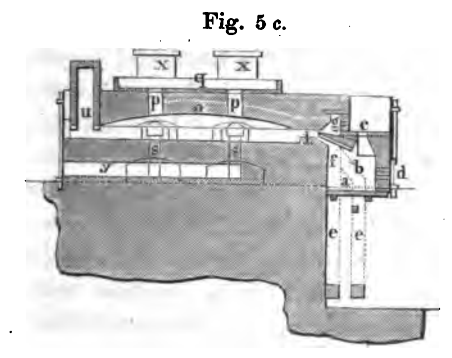


Fig. 5 *b*.



a ist der Rost, auf welchem das feste Brennmaterial (ein Gemenge von Steinkohlen und Cyndern) auf Kosten der von aussen durch einen kurzen aber hohen Kanal durch die Zwischenräume des Rostes ziehenden atmosphärischen Luft sich auf bekannte Weise in gasförmiges Brennmaterial (Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas) verwandelt; er ist

Fig. 5 c.



3 Fuss 4 Zoll lang, 4 Fuss breit und seine eisernen quadratischen Roststäbe liegen $1\frac{1}{2}$ Zoll auseinander. *b* der Generator, dessen Oeffnung *c* zum Aufgeben (Nachschütten) des festen Brennmaterials mit einer starken gusseisernen Platte zugedeckt und jede der bleibenden Fugen mit Asche verschüttet wird; *dd* sind Oeffnungen, die mit einem gusseisernen Futter und dergleichen Klappen zum Verschliessen versehen sind, und durch die man zu dem Generator mit entsprechendem Gezäh gelangen, und das Brennmaterial, wenn es nöthig erscheint, auflockern kann; *ee* sind senkrecht stehende Luftkanäle, die im Hauptkanal in horizontaler Richtung münden, durch welche zu beiden Seiten des Generators die Verbrennungsluft für das gasförmige Brennmaterial, nachdem sich dieselbe auf jeder Seite bei *f* in einem einzigen Kanal vereiniget hat, in einen horizontalen Kanal *g* gelangt und, da sie durch die heissen Wände erwärmt wird, in diesem Zustande durch einen, mit abnehmender Höhe zur Seite gerichteten breiten Kanal *h* (Fig. 5 *b*), nach dem vordern Ende desjenigen breiten, aber niedrigen und kurzen Kanals tritt, durch welchen die brennbaren Gase aus dem Generator in den Röstraum übergehen, so dass die warme Luft bei *i* mit diesen Gasen zusammentrifft, und sofort eine Verbrennung derselben bewirkt; *k* ist der aus feuerfesten Thonplatten bestehende Röstheerd, welcher von dem Kanal *i* bis an die Stelle *l* (Fig. 5 *b*), wo sich eine vermauerte Thür befindet, durch die man nöthigen Falls zum Fuchse gelangen kann, 16 Fuss lang und von den Arbeitsthüren *mm* bis zu den gegenüberstehenden *nn* 14 Fuss, in der Mitte aber nur 13 Fuss breit ist; jede dieser vier Arbeitsthüren ist 13 Zoll breit und 9 Zoll hoch und wird, so lange der Röster sie nicht zu öffnen braucht, mit einem Vorsetzblech geschlossen gehalten; *o* ist das über dem Heerd gespannte Gewölbe, welches in der Mitte 1 Fuss 8 Zoll und an den Seiten 1 Fuss Abstand vom Heerde hat; *pp* sind Oeff-

nungen, durch welche das zu röstende Erz von dem aus Eisenplatten bestehenden Trockenheerde *q* auf den Röstheerd herabgelassen wird; *rr* (Fig. 5 *b*) sind Kanäle, durch welche während des Röstens nöthigen Falls atmosphärische Luft auf den Heerd geführt werden kann; *ss* sind Oeffnungen im Heerde, durch die das geröstete Erz in darunter befindliche überwölbte Räume *tt* gezogen und daselbst von untergeschobenen eisernen Karren oder Hunden aufgenommen wird, welche Oeffnungen aber während des Röstens mit eisernen Platten verdeckt werden. Im Heerdgewölbe, und zwar über der vermauerten Thür *l*, befindet sich der Fuchs *u*, welcher die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials so wie die unzersetzt gebliebene atmosphärische Luft und die flüchtig werdenden Röstproducte in einen Condensator *v* führt, der in mehrere Abtheilungen oder Kammern getheilt ist und mit einer hinreichend hohen Esse *w* in Verbindung steht. Der Ofen ist gut verankert. Auch ist zum Schutze der Arbeiter gegen die aus den Arbeitsöffnungen zuweilen in geringer Menge heraustretenden Gase und Dämpfe, über jeder dieser Oeffnungen eine 6 Fuss hohe Esse *x* angebracht, die ohne Weiteres unter dem Dachraum des Röstgebäudes mündet, von wo aus die Gase und Dämpfe durch eine schlitzförmige, mit einem besondern Dache versehene Oeffnung ihren Abzug in die Atmosphäre finden. Endlich sind auch noch zu beiden der langen Seiten des Ofens (wie an der einen in Fig. 5 *c* bei *y* wahrzunehmen ist) Kanäle angebracht, die mit den überwölbten Räumen *tt* in Verbindung stehen und von einem dritten Kanal rechtwinklich durchschnitten werden; diese Kanäle dienen vorzugsweise zur Abführung der Feuchtigkeit, welche sich in dem Ofengemäuer ansammelt.

In einem englischen Röstofen von den angegebenen Dimensionen werden in der Regel auf einmal 20 Centner kiesige Erze in Zeit von 8 Stunden so weit abgeröstet, dass sie im glühenden Zustande nicht mehr nach schwefliger Säure riechen; bisweilen macht man auch die Röstposten stärker und setzt die Röstarbeit eine verhältnissmässig längere Zeit fort. Zu einer Post Erz von 20 Centnern verbraucht man während der 8stündigen Röstzeit zur Erzeugung des gasförmigen Brennmaterials 3,5 Centner Steinkohlen (von geringerer Qualität als zur gewöhnlichen Rostfeuerung) und 3,0 Centner Cynder, welche

letztere, wenn sie nicht in hinreichender Menge vorhanden, oder von zu geringer Qualität sind, zum Theil durch Coaks ersetzt werden.

Zum Schluss der Heerd-Röstöfen mit directer Flammfeuerung ist noch zu erwähnen, dass man dieselben auch in gewissen Fällen zum Rösten von Eisenerzen anwendet, und zwar von Magneteisensteinen, die sich bekanntlich in Form von grösseren Bruchstücken unter allen Eisenerzen am schwierigsten rösten lassen, indem die einzelnen Stücke an ihrer Oberfläche leicht sintern und im Innern roh bleiben. Man zerkleint daher diese Erze unter Pochstempeln so weit, wie sie sich am vortheilhaftesten über Hohöfen (vielleicht mit andern Erzen gattirt) auf Roheisen verschmelzen lassen, und röstet sie in Heerd-Röstöfen mit directer Flammfeuerung, die man, je nachdem es die Verhältnisse gestatten, entweder zum Heizen mit festen, flammegebenden, oder mit gasförmigen Brennmaterialien (auch Hohofengasen) einrichtet. Diese Oefen bauet man, wenn es nicht gewisse Umstände verbieten, gern an einen Abhang, um die Erze bequemer auf dieselben bringen zu können. Ist die bestimmte Quantität des zu röstenden Erzes durch einen verschliessbaren Trichter von Gusseisen auf den Heerd des Ofens gebracht und eben gezogen worden, so feuert man mässig, aber unausgesetzt und unter beständigem Wenden des Erzes fort, bis dasselbe durchgeröstet ist.

B. Heerd-Röstöfen mit indirecter Flamm-Feuerung.

Muffel-Röstöfen.

Unter einem Muffel-Röstofen versteht man einen mit einer Esse und in der Regel mit Condensatoren in Verbindung stehenden Ofen, der einen, entweder aus gusseisernen Theilen zusammengesetzten, oder aus feuerfesten Thonplatten und Thonsteinen gebildeten muffelartigen Röstraum darbietet, welcher von aussen so geheizt wird, dass, ähnlich wie im Kleinen bei einer Muffel zum Probiren, diejenigen Theile, welche die Muffel bilden (der Heerd und das darüber gespannte Gewölbe) die zur Röstung erforderliche Hitze im Innern erlangen, und die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials von den zu

röstenden Erzen und den sich bei der Röstung bildenden flüchtigen Röstproducten ganz abgeschlossen, in die Atmosphäre entweichen können.

Man wendet dergleichen Oefen hauptsächlich zum Rösten von Arsenmetallen des Eisens, Nickels und Kobalts (Arseneisen und Speiskobalt) so wie des Arsenkieses an, wenn zugleich eine Gewinnung der bei der Röstung sich bildenden arsenigen Säure (Giftmehl) damit verbunden ist, und die Röstung nicht bei Holz- sondern bei Steinkohlen-Feuerung bewerkstelliget wird. Denn jede Berührung des Brennmaterials oder der Flamme desselben mit den flüchtigen Röstproducten — namentlich mit der arsenigen Säure — ist, wegen einer Verunreinigung oder theilweisen Reduction derselben, nachtheilig; und dieser Nachtheil tritt am deutlichsten hervor, je russiger die Flamme bei ihrem Eintritt in den Röstraum ist. Diesen Nachtheil umgeht man aber, wenn man einen Muffel-Röstofen in Anwendung bringt.

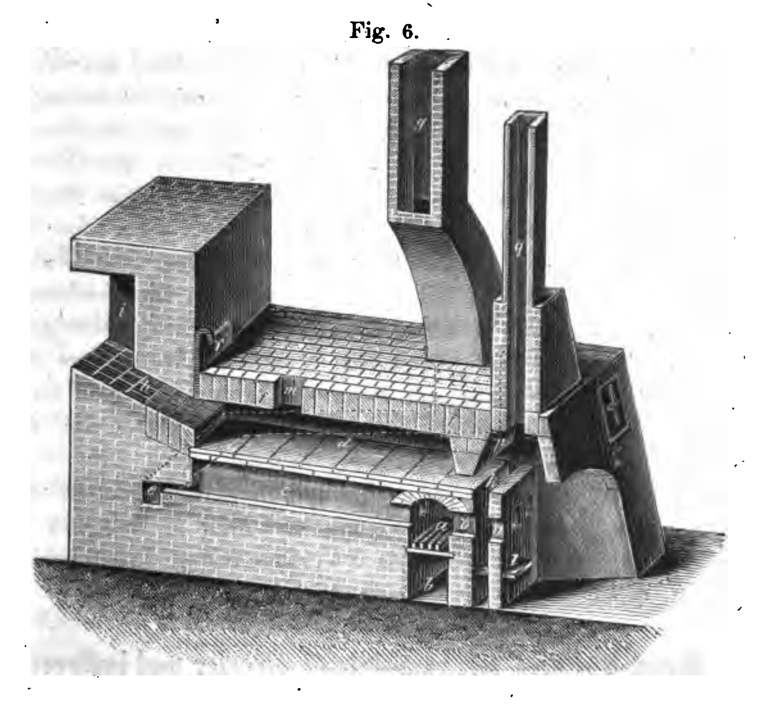
Einen derartig construirten Ofen mit gusseiserner Muffel wendet man am Oberharz zum Rösten des silberhaltigen gediegenen Arsens an, welches daselbst in Kalkspath eingesprengt vorkommt; er findet sich beschrieben und durch Zeichnungen erläutert von *Kerl* [1]).

An der Stelle einer wirklichen Muffel, die ringsherum von der Flamme des Brennmaterials umspielt wird, wendet man auch nur einen muffelförmigen Raum an, und sucht, der bessern Haltbarkeit wegen, die Wände desselben, so weit es sich thun lässt, mit den Wänden des Ofens zu verbinden, wie aus folgender Fig. 6 hervorgeht, welche ein Bild von einem Arsen-Röstofen giebt, wie er zu Reichenstein in Schlesien zum Rösten des goldführenden Arseneisens und Arsenkieses angewendet wird, und schon von *Karsten, Wehrle, Scheerer* u. A. beschrieben worden ist.

a ist der Rost; *b* der Aschenfall; *d* der aus einer doppelten Lage feuerfester Thonplatten bestehende 11 Fuss lange und 7 Fuss breite Heerd, auf welchem das zu röstende Erz zu liegen kommt, und der von unten durch 5 parallel laufende Kanäle, von denen jedoch nur der eine *c* in der Zeichnung zu sehen ist,

1) Dessen Oberharzer Hüttenprozesse; Clausthal 1852; sowie in dessen Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, Bd. I, p. 181. Freiberg, 1855.

Fig. 6.



vom Feuerungsraume aus erhitzt wird. Die Flamme tritt nämlich zuerst in die 5 Kanäle, gelangt dann in den Querkanal *e* und aus diesem durch 2 andere im Seitengemäuer des Ofens angebrachte Kanäle, von denen der eine *f* in punktirten Linien angedeutet ist, in schräger Richtung nach der Doppelesse *g*. Die während der Röstung sich bildenden flüchtigen Röstproducte treten durch den Kanal *h*, welcher mit einem eisernen Schieber *r* verschlossen werden kann, in den Raum *i*, und gelangen von hier in die Condensationsräume für die arsenige Säure; worüber im sechsten Abschnitte weiter gesprochen werden soll. *k* ist eine, durch den Schieber *l* verschliessbare schlitzförmige Vertiefung am vordern Theile des Heerdes, durch welche das abgeröstete Erz in einen unter dem Ofen befindlichen gewölbten Raum gezogen und worauf der vorher geöffnete Schieber *l* wieder geschlossen wird. Während des Abröstens der einen Post wird eine andere auf der Decke des Ofens vorgewärmt, und nach dem Ausziehen der abgerösteten Post durch die Oeffnung *m* auf den Heerd gebracht. Um eine möglichst vollständige Ver-

brennung des Brennmaterials — der Steinkohlen — auf dem Roste zu bewirken, befinden sich in der vordern Seite des Ofens 5 Oeffnungen neben einander, von denen in der Zeichnung 3 derselben, die eine mit *n* bezeichnet, zu sehen sind; mit diesen Oeffnungen correspondiren 5 andere *o*, welche zu dem Feuerungsraume führen, so dass auf diese Weise die nöthige Menge von atmosphärischer Luft leicht zugeführt werden kann. An der Arbeitsöffnung *p* ist, wie bei den Flamm-Röstöfen, eine Walze zur Unterstützung des Röstgezähes angebracht, in der Zeichnung aber nicht angedeutet. *q* ist ein Schornstein mit dazu gehörigem Rauchmantel, welcher die bisweilen in geringer Menge aus der Arbeitsöffnung sowie die aus der ausgezogenen Röstpost noch entweichenden arsenhaltigen Dämpfe aufnimmt, damit die Arbeiter nicht belästiget werden.

In einem solchen Ofen werden gewöhnlich 10 Centner des goldhaltigen Arsenkieses auf einmal, und zwar in Zeit von 12 Stunden abgeröstet, wobei 3 bis 5 Centner Giftmehl sich in den Condensatoren absetzen.

C. Heerd-Röstöfen mit combinirter directer und indirecter Flamm-Feuerung.

In neuerer Zeit wendet man auch muffelförmige Röstöfen an, bei denen man die bei der Röstung von Schwefelmetallen sich bildende schweflige Säure mit unzersetzter atmosphärischer Luft in Bleikammern leitet, und erstere durch Zuführung von Stickstoffoxydgas oder Dämpfen von Salpetersäure und Wasserdampf, nach dem als bekannt vorauszusetzenden Verfahren, in Schwefelsäure umändert. Um aber dabei das Brennmaterial möglichst vollständig benutzen, und sogar Zinkblende behufs einer Zinkgewinnung im Grossen in einem solchen Ofen abrösten zu können, so hat man in Stollberg bei Aachen den zum Rösten von Zinkblende dienenden Ofen sehr sinnreich so construirt, dass sich 2 lange Heerde mit einem gewissen Abstand über einander befinden, von welchen der untere, aus feuerfesten Thonplatten bestehende, Heerd von unten durch 7 Rostfeuerungen mit Steinkohlen so geheizt wird, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials von der ersten Feuerung über die zweite, die der zweiten und der ersten Feuerung über die

dritte etc. streichen, und sämmtliche glühende gasförmige Verbrennungsproducte dann direct an der hintern schmalen Seite des Ofens in den obern Röstraum und aus diesem durch einen niederwärtsgeführten Kanal in eine hohe Esse treten. Die Verbrennung der Steinkohlen erfolgt auf diese Weise ganz rauchlos, weil die durch die Roste der einzelnen Feuerungen strömende atmosphärische Luft von den darauf befindlichen Steinkohlen sehr unvollständig zersetzt wird, und man auch wohl, wenn es nöthig sein sollte, noch atmosphärische Luft durch besondere Züge unter den Heerd führt, so dass dadurch eine vollständige Verbrennung aller brennbaren Gase und Russtheile bewirkt wird.

Ein derartiger Röstofen ist von solchen Dimensionen, dass er bei voller Besetzung auf jedem Heerde 60 Centner, also auf beiden Heerden 120 Centner, pulverförmige Zinkblende fasst. Er ist mit mehreren kleinen Arbeitsöffnungen versehen, die sich für den untern Röstraum an der einen der beiden langen Seiten und für den obern Röstraum an der entgegengesetzten Seite befinden. Der Ofen wird aber nicht auf einmal mit roher Blende besetzt, sondern so, dass dieselbe in Quantitäten von 10 Centnern zuerst auf den untern Heerd und zwar auf diejenige Stelle zu liegen kommt, unter welcher sich die erste und zweite Feuerung befindet. Hat die erste Post daselbst 4 Stunden lang gelegen, so wird sie mittelst Schaufeln gewendet und dabei auf dem nächsten freien Platze des Heerdes so weit ausgebreitet, dass hinter demselben noch zwei Drittel der Heerdfläche frei bleiben, der vorn leer gewordene Platz wird aber sofort wieder mit einer neuen Post roher Blende besetzt; das Wenden der einzelnen Posten auf dem untern Heerde und das Eintragen neuer Posten wird alle 4 Stunden wiederholt, so dass nach Einbringung der 6. Post, also nach 20 Stunden, der ganze untere Heerd mit 60 Ctr. Blende besetzt ist. Nach Verlauf von abermals 4 Stunden wird die erste Post, die sich jetzt am Ende des untern Heerdes befindet, sogleich an derselben Seite des Ofens auf den obern Heerd geschafft und auf demselben so weit ausgebreitet, dass noch 5/6 der Heerdfläche frei bleiben; die andern 5 Posten werden der Reihe nach gewendet und es wird wieder eine neue Post Blende auf den untern Heerd gebracht. Die auf dem obern Heerde befindliche Post erleidet nun alle 4 Stunden dieselbe Behandlung, wie auf dem untern Heerde,

während jedesmal eine neue Post vom untern Heerde hinzukommt, und letzterer in denselben Zeiträumen neuen Zuwachs von roher Blende erhält. Ist auch der obere Heerd mit 6 Posten besetzt, so wird alle 4 Stunden von der letztern Stelle desselben, die sich an derjenigen kurzen Seite des Ofens befindet, an welcher die rohe Blende auf den untern Heerd gelangt, eine Post gut geröstete Blende aus dem Ofen entfernt, alle übrigen Posten werden hierauf gewendet und es kommt wieder eine neue Post vom untern Heerde auf den obern; ist dies geschehen, so werden auch die einzelnen Posten auf dem untern Heerde gewendet und der frei werdende Platz wird wieder mit einer Post roher Blende besetzt. Auf die beschriebene Weise bleiben beide Heerde fortwährend mit Blende besetzt und die Röstung schreitet, ohne dass ein Krählen erfolgt, wegen der, auf dem untern Heerde und dem ganzen untern Röstraume, vorhandenen mässig hohen Temperatur nach und nach weiter vorwärts. Die sich in dem untern Röstraume bildende schweflige Säure findet ihren Abzug in die Bleikammern, und wird in denselben in Schwefelsäure umgeändert. In dem obern Röstraum, in welchem die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials direct auf die noch zu unvollständig abgeröstete Blende einwirken und die Temperatur eine höhere ist, als in dem untern Röstraume, wird die Röstung vollendet, und die dabei noch flüchtig werdenden gas- und dampfförmigen Röstproducte (schweflige Säure und Schwefelsäure) ziehen gemeinschaftlich mit den übrigen Gasen durch die Esse in die Atmosphäre ab.

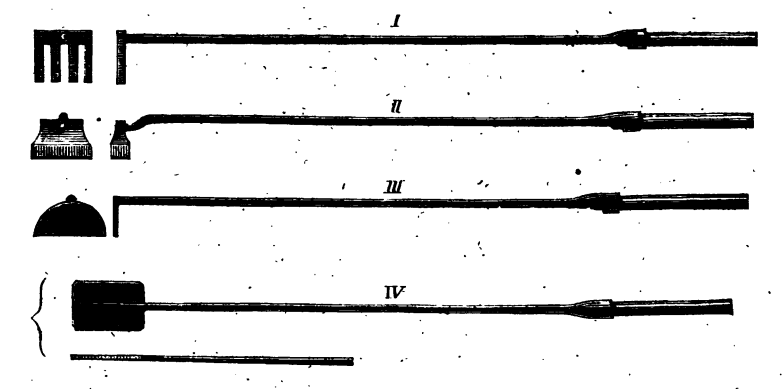
In einem solchen Doppelofen können demnach in 48 Stunden 120 Ctr. Zinkblende abgeröstet werden; wobei der Aufgang an Steinkohlen ein verhältnissmässig geringer sein soll, und man annimmt, dass circa $^2/_3$ des in der Blende enthaltenen Schwefels als schweflige Säure aus dem untern Röstraum in die Bleikammern zur Umänderung in Schwefelsäure gelangen, während beinahe $^1/_3$ des Schwefels als schweflige Säure und Schwefelsäure aus dem obern Röstraum mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials durch die Esse in die Atmosphäre übergeht.

II. Von den zum Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte nöthigen Werkzeugen und Sieb-Vorrichtungen.

A. Röst-Werkzeuge (Röst-Gezäh).

Die Arbeit beim Rösten fein zertheilter Erze und Producte in Heerd-Röstöfen ist im Allgemeinen nicht verschieden. Es wird jedesmal eine bestimmte Quantität des zu röstenden Erzes oder Productes auf den vorher erwärmten Heerd gebracht und dieselbe nach gewissen Regeln abgeröstet. Dazu gebraucht man besonderes Gezäh, welches in einem Röstkrähle, in einer Wendeschaufel, in einer Krücke, und zuweilen auch in einem Hammer besteht. In Fig. 7, I, II, III und IV sind diese Werkzeuge, wie sie bei den Freiberger Schmelzhütten und dem dasigen Amalgamirwerke üblich sind, bildlich dargestellt.

Fig. 7.



I stellt einen Röstkrähl vor, der 11 Zoll breit und 10 Zoll hoch ist, quadratische Zinken hat, aus Gusseisen oder Schmiedeeisen besteht, und an einem 9 Fuss 6 Zoll langen eisernen Stiel mit 2 Fuss langem hölzernen Griff befestiget ist. Er wiegt ohne Stiel, von Gusseisen 10 Pfd., und von Schmiedeeisen 12 Pfd., und dient zum Durchkrählen des Röstgutes, während des Trocknens und Röstens desselben.

II giebt ein Bild von einem eisernen Hammer, der unten eine 12 Zoll lange und 3 Zoll breite Bahn hat, und ebenfalls, wie I, mit einem eisernen Stiel und hölzernem Griff verbunden

ist. Ein solcher Hammer, wenn er aus Gusseisen besteht, wiegt ohne Stiel 22 Pfd., und wenn er aus Schmiedeeisen angefertiget ist, 24 bis 25 Pfd.; er dient zum Zerklopfen derjenigen Theile des Röstgutes, welche im Anfange der Röstung in Folge eines Zusammenbackens Klümper bilden, die, ohne zertheilt zu werden, sintern würden.

III zeigt die Einrichtung einer Röstkrücke von geschmiedetem Eisen, welche unten eine Breite von 15 Zoll hat, und ebenfalls mit einem langen eisernen Stiel und hölzernem Griff, wie I, versehen ist; sie dient hauptsächlich zum Zusammenziehen und nach Befinden auch zum Auseinanderziehen der auf dem Heerde liegenden Röstpost. Endlich

IV giebt ein Bild von einer Röstschaufel, ebenfalls von geschmiedetem Eisen, die, da sie hauptsächlich zum Wenden der Röstpost dient, gewöhnlich „Wendeschaufel" genannt wird; sie ist 14 Zoll lang und 10 Zoll breit und mit einem langen eisernen Stiel und hölzernem Griff versehen wie I.

Noch andere Werkzeuge, die zum Zerkleinen des Brennmaterials, zum Schüren desselben etc. gebraucht werden, sind so bekannt, dass sie hier füglich übergangen werden können. Uebrigens ist aber zu bemerken, dass die zu den Röstarbeiten erforderlichen Werkzeuge an verschiednen Orten, in Bezug auf Gestalt und Dimension, oft sehr verschieden sind; die Ursache liegt darin, dass theils die Ansichten über die Zweckmässigkeit derselben abweichen, theils aber auch die Arbeiter, wenn sie sich an gewisse Werkzeuge gewöhnt haben, andere zweckmässigere und bequemere weniger praktisch finden, als die ihrigen.

B. Sieb-Vorrichtungen.

Wenn Erze oder Hüttenproducte in fein zertheiltem Zustande geröstet werden sollen, so ist es zur Erreichung des Röstzweckes zuweilen unumgänglich nothwendig, dass die, bis zu einem gewissen Grade fein zertheilte (gewöhnlich unter Pochstempeln gepochte oder zwischen Walzen zermalmte) Substanz frei von eingemengten gröberen Theilen sei; auch hat man in gewissen Fällen nöthig, die in einer gerösteten Substanz durch Sinterung entstandene Gröbe von der Hauptmasse auf

mechanische Weise zu trennen. Es sind daher besondere Siebmaschinen nöthig, die zwar verschieden construirt sein können, aber stets dem Zwecke entsprechen müssen. Bei dem Freiberger Amalgamirwerke und der Extractionsanstalt bedient man sich seit einigen Jahren an der Stelle der früher gebräuchlichen Plansiebe mit Bendelbewegung mit grösserem Vortheil der sogenannten Cylinder- oder Trommel-Siebe. Man wendet sie von verschiedenen Dimensionen, und die Siebböden selbst von Eisen- und nach Befinden von Messingdraht an, und setzt die grösseren durch Maschinenkraft, die kleineren aber durch Menschenkraft in Bewegung. Fig. 8 *a* giebt ein Bild von der ganzen Einrichtung

Fig. 8 *a*.

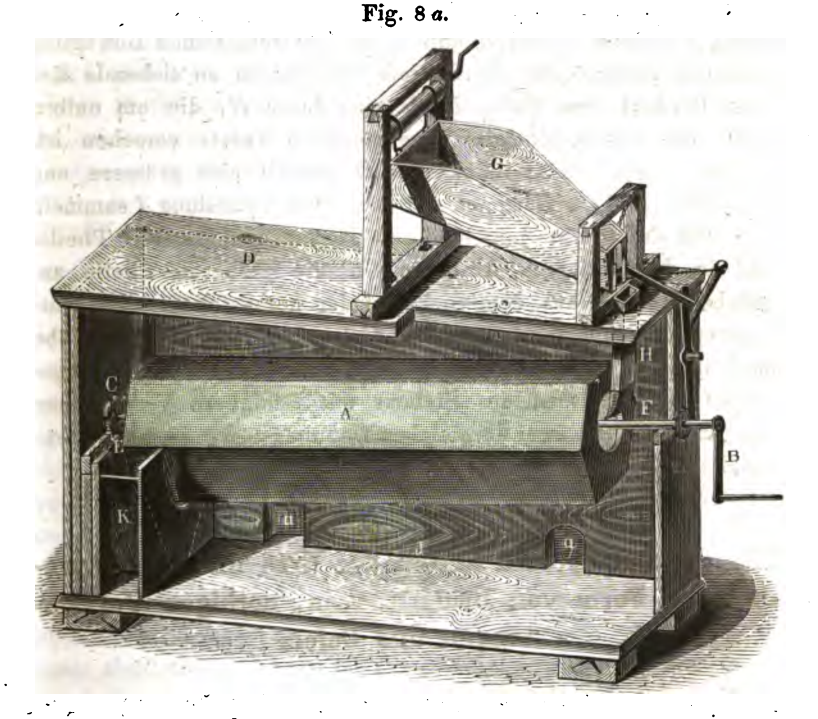
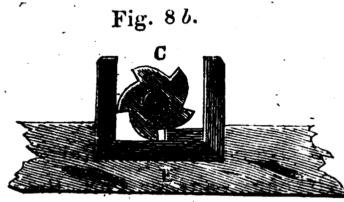


Fig. 8 *b*.



einer solchen Siebmaschine und Fig. 8 *b* zeigt die Construction des einen Zapfenlagers, auf welchem sich die Welle oder Axe, und mit dieser das ganze Sieb stossweise bewegt.

Das Sieb *A* bildet ein hohles 6seitiges Prisma, dessen eiserne Axe, welche durch ein eisernes Gerippe mit dem Siebe in Verbindung steht, an dem einen Ende mit einer Kurbel *B*, und an dem entgegengesetzten Ende mit einer sogenannten „Schnecke" *C* von Gusseisen versehen ist, welche letztere in Fig. 8 *b* in etwas vergrössertem Maassstabe deutlich hervortritt. Es ist in einem staubdichten hölzernen Kasten *D* mit einer Neigung von 5 Grad so eingelegt, dass es bei seinem Umgange, während die Axe durch die Schnecke sich in einem unterbrochen gradlinigten Lager *E* (Fig. 8 *b*) — in einem sogenannten „Schlag" — langsam steigend und schnell fallend bewegt, eine stossweise Erschütterung erleidet, und an dem Kurbelende durch eine hölzerne Schnecke *F* den Rumpf *G* in eine schüttelnde Bewegung versetzt, wodurch das im Rumpfe vorhandene zu siebende Erz oder Product dem Siebe durch eine Lutte *H*, die am untern Ende mit einem blechernen gekrümmten Ansatz versehen ist, zugeführt wird. Der Siebkasten *D* enthält eine grössere und eine kleinere Abtheilung; in der grösseren Abtheilung *I* sammeln sich die durch das Sieb hindurch gegangenen feineren Theile, und in der kleineren Abtheilung *K* die gröberen Theile an, welche daselbst aus dem Siebe wieder herausfallen. Zur Entfernung des sich angesammelten Siebmehles und der Siebgröbe sind in dem Kasten an verschiednen Stellen Oeffnungen angebracht, die während des Siebens mit Schiebern verschlossen werden, wie z. B. zwei dergleichen Oeffnungen *a a* in der Seitenwand der grösseren Abtheilung *I* wahrzunehmen sind.

III. Von den, zum Rösten der Erze und Hüttenproducte in Form von Bruchstücken, nöthigen Vorrichtungen und Oefen.

A. Von den Vorrichtungen zum Rösten in freien Haufen.

Um Erze oder Leche (Steine) in freien Haufen zu rösten, bildet man mittelst Schlacke und Lehm oder Grubenkläre, oder schwerem Gestübe (Lehm und Kohlenkläre) eine ebene Sohle, schichtet auf diese eine Lage von Brennmaterial (Reissholz, Zimmerspähne, Scheitholz, oder Holzkohle, seltener Torf, Braun-

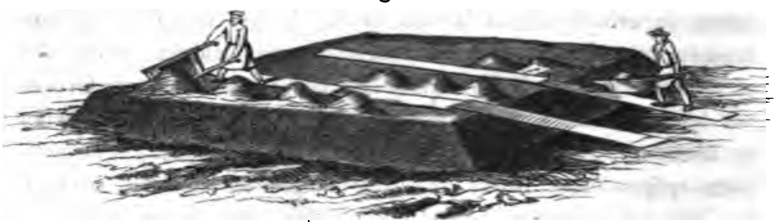
kohle oder Steinkohle), und spart in dieser Lage Kanäle aus, damit das Brennmaterial leicht in Brand gesetzt werden kann und auch der atmosphärischen Luft Gelegenheit verschafft wird, später in erforderlicher Menge in das Innere des Haufens eindringen zu können. Auf diese Brennmaterialschicht kommt das zu röstende Haufwerk in Form von Bruchstücken bis zur Grösse von höchstens 25 Cubikzoll. Es wird dasselbe, wenn es reich an Bitumen ist, ohne Weiteres darüber bis zu einer gewissen Höhe aufgeschüttet, wenn es dagegen an Bitumen fehlt, wird in der Mitte des Haufens durch senkrechtes Uebereinanderstellen von Holzscheiten ein schachtförmiger Raum gebildet; ist der Rösthaufen gross, so stellt man ausserdem noch hie und da einzelne Holzscheite in senkrechter Richtung auf, um den Luftzug durch den Haufen zu befördern, auch lässt sich in gewissen Fällen in der Mitte des Haufens mit Vortheil eine durchbrochene Esse anwenden. Die äusseren Wände des Haufens bedeckt man häufig mit kleinen Erzstücken oder mit Schlichen, oder an der Stelle der letzteren, mit Röstkläre von früheren Röstungen.

Das Anzünden des Haufens geschieht bei bituminösen Erzen unten an der Sohle, und bei Erzen, die frei von Bitumen sind, und in ihrer Mitte einen kleinen Schacht von Holz erhalten haben, gewöhnlich durch diesen. Die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, sowie die bei der Röstung sich bildenden gas- und dampfförmigen Producte lässt man bei völliger Bedeckung des Haufens, durch die Decke, oder durch den obern unbedeckt gelassenen Theil des Haufens entweichen, oder wenn man in der Mitte des Haufens eine durchbrochene Esse angebracht hat, führt man sie durch diese in die Atmosphäre.

Dem Haufen giebt man entweder die Gestalt einer abgestumpften (gewöhnlich vierseitigen) Pyramide, oder die eines dergleichen Kegels und selten eine bedeutendere Höhe als 6 Fuss, aber einen Durchmesser von 18 bis 48 Fuss. Manchmal schichtet man auch etwas Brennmaterial in das zu röstende Erz oder Product mit ein, vorzüglich wenn es demselben entweder an Bitumen oder an der zum Fortbrennen erforderlichen Menge von Schwefel fehlt; man thut dies aus zweierlei Gründen, einmal deshalb, um den Haufen lockerer zu halten, und ein andermal, um eine gleichförmige und möglichst vollständige Röstung zu erzielen.

Nachstehende Fig. 9 giebt ein Bild, wie bituminöse Kupferschiefer behufs der Röstung in freien Haufen neben und über-

Fig. 9.



einander geschichtet werden. Man giebt dem Haufen bei unbestimmter Länge eine Breite von 10 bis 30 Fuss und eine Höhe von 4 bis 7 Fuss. Eine bedeutendere Breite und Höhe vermeidet man, weil entweder der Haufen in seiner Mitte nicht überall gehörig durchbrennen, oder bei sehr bituminösen Schiefern die Hitze wieder zu hoch steigen würde, so dass in letzterem Falle die Schiefer an manchen Stellen zu stark sintern oder wohl gar schmelzen würden.

Nachdem das zur Einleitung der Röstung erforderliche Brennmaterial an Reissholz, — dessen Quantität sich nach dem Bitumengehalte der Schiefer richtet — auf der aus Schlacken bestehenden und mit Lehm überdeckten und festgestampften Sohle ausgebreitet, und am stärksten nach den Rändern des Haufens zu in Form kleiner Bündel gelegt ist, werden die Schiefer aufgelaufen. Dabei berücksichtiget man aber, dass zunächst der Brennmaterialschicht eine Schicht von bituminösen Schiefern kommt, damit sich der Haufen rasch und gleichförmig entzündet. Von jetzt an müssen die bitumenreichen Schiefer mit den bitumenärmeren, so wie die klaren mit den schaligen so gattirt werden, dass während der Röstung weder eine Schmelzung eintritt, noch die bitumenarmen Schiefer ungeröstet bleiben, sich aber die Hitze im ganzen Haufen gleichmässig vertheilt.

In Mansfeld verfährt man folgendermaassen: Nachdem die Sohle aus thoniger Erde hergestellt, und die Grösse der Fläche bestimmt worden ist, welche dem Röst- oder Brennhaufen als Basis dienen soll, werden Schiefer in Karren reihenweise an einander gefahren (aufgelaufen) und hierauf geebnet. Auf diese Unterlage wird längs an den Seiten hin ein Kranz von Wellholz (von welchem allemal 3 Gebind zusammengebunden sind) so

gelegt, dass jede Welle die nächst vorhergehende um etwa ein Drittel ihrer Länge bedeckt, und dabei die stärkeren Enden der einen Welle auf die schwächeren Enden oder Spitzen der andern zu liegen kommen. Rechtwinklich von diesem Kranze aus werden nach der Mitte der Fläche zu ebenfalls Wellen, und wenn der Haufen gross und hoch werden soll, noch einige Kreuze von Wellen gelegt; auch stellt man bei grösseren Haufen in der Mitte derselben einige Wellen aneinander senkrecht auf, und bildet dadurch, je nach der Grösse des Haufens, einen oder mehrere Zugkanäle. Ist der Haufen so weit vorbereitet, so werden wieder Schiefer aufgelaufen; es wird, wie aus Fig. 9 zu ersehen ist, dazu sowohl auf, als an den Haufen eine Bohle (Auflaufpfoste) gelegt, die Karren werden reihenweise ausgestürzt und wenn die ganze Fläche voll ist, wird geebnet. Hierauf wird von Neuem aufgefahren, wieder geebnet, und diese Arbeit bei richtiger Gattirung der bitumenreichen, bitumenarmen, klaren und schaligen Schiefer fortgesetzt, bis der Haufen, bei einer Breite von 20 bis 30 Fuss und einer Länge von 50, 100 etc. Fuss, eine Höhe von 5 bis 7 Fuss erreicht hat, worauf er dann angezündet wird. 100 Fuder Schiefer, à Fuder 60 Ctr., nehmen bei 6 Fuss Höhe einen Raum von circa 60 Fuss Länge und 30 Fuss Breite ein. Das Anzünden geschieht mittelst einer Fackel (einige starke grüne Holzstäbe, um welche zäh flüssige Schlacke gewickelt ist) an den Seiten und Ecken, von wo aus sich das Feuer nach der Mitte fortpflanzt. Ein solcher Haufen bedarf, je nach seiner Grösse oder dem Betrage seines Inhaltes von 60 bis 250 Fuder Schiefer 8 bis 24 Wochen zum Durchbrennen.

Der Aufgang an Brennmaterial beträgt für 1 Fuder Schiefer zu 60 Centner 0,15 bis 0,2 Schock Hecke, von welcher das Schock im trocknen Zustande 200 bis 230 Pfd. wiegt, und mit 11 Sgr. bezahlt wird.

Auf ganz ähnliche Weise, wie Kupferschiefer, werden auch Alaunschiefer, behufs der Alaunfabrikation, gebrannt.

Werden Erze in freien Haufen geröstet, die reich an Schwefel sind, so sucht man dabei gern einen Theil desselben zu gewinnen und zwar sehr einfach dadurch, dass man in der Abstumpfungsfläche des pyramidalen Haufens schalenartige Vertiefungen oder Gruben bildet, in welchen sich ein Theil des-

jenigen Schwefels condensirt, welcher dampfförmig aufsteigt, so dass man denselben nur von Zeit zu Zeit auszuschöpfen braucht, worüber das Speciellere im sechsten Abschnitte der vorliegenden Schrift mitgetheilt werden soll, welcher von der Condensation der flüchtigen Röstproducte handelt.

Fig. 10 giebt ein Bild von einem Rösthaufen, wie dergleichen am Unterharz zum Rösten der Bleierze, die, neben Bleiglanz und wenig erdigen Theilen, viel Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Arsenkies, Verbindungen von Schwefelantimon mit andern Schwefelmetallen etc. beigemengt enthalten, nach gewissen Regeln aufgebauet werden [1]).

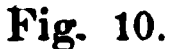


Fig. 10.



Auf einem 32 Fuss ins Quadrat betragenden ebenen Platz wird eine Lage von Thon, darüber einige Zolle hoch Schlich oder eine ähnliche Masse und hierauf eine Schicht geröstetes Erzklein festgestampft. Auf diese Unterlage wird das Brennmaterial, welches in Scheitholz besteht, so vertheilt, dass dasselbe in der Mitte 16 bis 18 Zoll und an der Peripherie 12 Zoll hoch so zu liegen kommt, dass die zur Beförderung des Luftzuges nöthigen Kanäle mit gebildet werden, die mit einem Hauptzug correspondiren, welcher letztere mit einem in der Mitte frei bleibenden Raum *a* (dem Brandloch) in Verbindung steht. Ist das Holz gelegt, so wird das Brandloch mit Holzspähnen ausgefüllt, mit Holzscheiten lose zugedeckt und es beginnt nun das Aufstürzen der Erze. Zuerst werden Stufferze *c* in der Weise aufgestürzt, dass dieselben die Form einer abge-

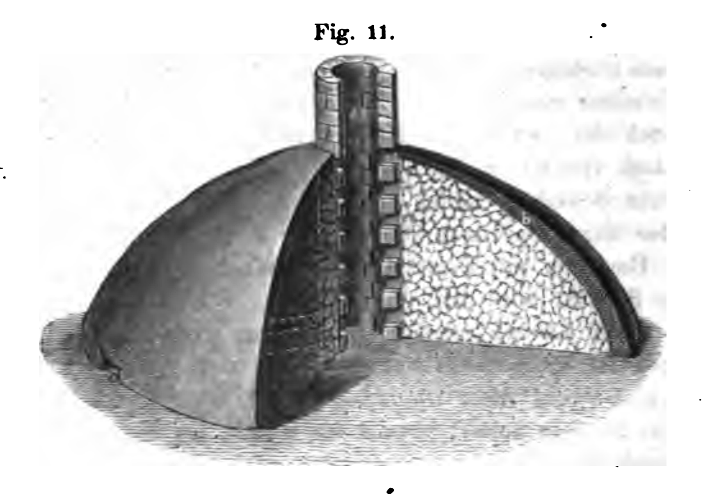
1) *Kerl*, die Rammelsberger Hüttenprozesse, Clausthal, 1854

stumpften Pyramide von circa 4½ Fuss Höhe erlangen und das Holz am Umfange 2 bis 2½ Fuss davon unbedeckt bleibt. Im Winter stürzt man sie in der Regel noch etwas höher auf. Bevor noch die angegebene Höhe erreicht ist, werden in das Brandloch vier Klüfte (Holzscheite) vertical so eingestellt, dass sie einen Schacht *b* bilden, der 3 bis 4 Quadratzoll weit ist, und der durch Spreitzen (Ohren) vor Zusammendrücken, und durch Umgeben mit Erzstücken vor Wanken geschützt wird. Dieser Schacht wird bei fortrückendem Bau durch Aufsetzen von 4 neuen Klüften erhöhet, so dass er, wenn alles Erz aufgetragen ist, noch etwas über der Abstumpfungsfläche hervorragt; man nennt diese Operation das Setzen des Brandes. Auf das Stufferz kommt oben 4 bis 8 Zoll, am Rande 4 bis 6 Zoll hoch Bergkern *d*, womit man auch die an den Seiten durch die groben Stufferzstücke gebildeten Lücken ausfüllt. Den Bergkern überstürzt man 4 bis 8 Zoll hoch mit Waschkern *e*, und diesen 3 Zoll hoch mit Gräupel *f*. Damit letzterer nicht mit dem an die Seiten zu stürzenden Erzklein vermengt wird, setzt man später oben am Rande herum einen Kranz von Vitriolklein oder Schlich. Um die Temperatur in einem solchen Rösthaufen reguliren und den zu condensirenden Schwefeldämpfen die Richtung nach oben geben zu können, werden die Seiten des Rösthaufens mit geröstetem Erzklein *g* gedeckt und zwar so, dass diese Decke unten auf dem Holze 20 bis 24 Zoll, oben aber nur 4 bis 5 Zoll stark wird.

Ein auf vorbeschriebene Weise abgestumpft pyramidenförmig aufgebauter Rösthaufen hat gegen 7 Fuss 4 Zoll Höhe, an der Grundfläche 31 Fuss und an der Abstumpfungsfläche 10 Fuss 4 Zoll Seitenlänge und steht etwa 18 bis 24 Wochen und darüber im Feuer. Der Aufgang an Holz beträgt 9 bis 10 Malter à 80 Cubikfuss = 720 bis 800 Cubikfuss Fichtenholz.

Eine andere Einrichtung zum Rösten in freien Haufen, die der Hüttenmeister *Wellner* an der Muldner Hütte bei Freiberg für Stufferze, welche hauptsächlich aus Schwefelkies, Arsenkies und schwarzer Zinkblende bestehen, getroffen hat, ergiebt sich aus Fig. 11. Das zu röstende Haufwerk, welches auf einer dünnen Schicht von klar gespaltenem Holze oder Zimmerspänen aufruhet, bildet keine abgestumpfte Pyramide, sondern einen Kegel, dessen Spitze abgerundet ist, und in dessen Mitte sich

Fig. 11.



sich — wie bei der Verkoakung der Steinkohlen in Meilern — eine aus gewöhnlichen Mauerziegeln ohne Mörtel hergestellte 18 Zoll im Lichten weite und 8 Fuss hohe Esse *a* befindet, die auf einem, mit der Sohle in eine Ebene fallenden, gemauerten Fundamente aufruhet und die bis zur Höhe des Rösthaufens durchbrochen ist, so dass die bei der Röstung entstehenden gas- und dampfförmigen Röstproducte durch dieselbe leicht in die Atmosphäre übergehen können. Damit aber auch alle Gase und Dämpfe von der Esse aufgenommen werden und nicht zum Theil an der Oberfläche des Haufens entweichen können, so ist die ganze Oberfläche des Rösthaufens dicht mit Röstkläre gedeckt, welche in Fig. 11 mit *b* bezeichnet ist. Die zur Röstung erforderliche atmosphärische Luft tritt durch enge Kanäle ein, die am Fusse des Rösthaufens an mehreren Stellen in radialer Richtung von der Esse aus nach der Peripherie sogleich bei Herstellung des Rösthaufens aus grösseren Erzstücken gebildet werden, von denen der eine bei *c* ersichtlich ist, und die nach Erforderniss zur Regulirung des Luftzuges von aussen mehr oder weniger verschlossen werden können. Ein solcher Haufen fasst 600 bis 1000 Centner Stufferze; er brennt mehrere Wochen regelmässig fort und das Resultat der Röstung ist ein erwünschtes.

Eine solche Einrichtung beim Rösten in freien Haufen eignet sich, in Ermangelung zweckmässiger Röststadeln, auch zum Rösten

oder Zubrennen von Hüttenproducten, die vorzugsweise aus Schwefeleisen bestehen, wie namentlich für Rohstein; nur müssen die einzelnen Stücke dieses Productes möglichst klein geschlagen werden, damit keine zu grossen Zwischenräume entstehen, die einen zu starken Luftzutritt gestatten.

Ausser Erzen und Producten, die vorzugsweise aus Schwefelmetallen bestehen, werden auch Eisenerze (Eisensteine) in freien Haufen geröstet, um theils die an Eisenoxydul gebundene Kohlensäure oder vorhandenes Hydratwasser auszutreiben, theils die im Kohleneisensteine enthaltene Kohle zu verbrennen, theils auch eingemengte Schwefel- oder Schwefelarsen-Metalle durch Oxydation zu zerstören und einen Theil des Schwefel- und Arsengehaltes zu verflüchtigen. Das Rösten der Eisenerze in freien Haufen ist zwar ein sehr einfacher Prozess, doch setzt er zur richtigen Ausführung gewisse Erfahrungen voraus, die bei dem ungleichen Verhalten verschiedner Erze von Wichtigkeit sind. Die Gestalt der Haufen kann verschieden sein, entweder abgerundet flach kegelförmig oder abgestumpft pyramidal etc. Dagegen ist es nicht gleichgiltig, welche Dimensionen man dem Haufen giebt; denn wird er z. B. zu hoch aufgeschichtet, so setzt man sich der Gefahr aus, dass bei zu wenig Brennmaterial die obern Erzschichten, wenn die Erze frei von Bitumen und eingemengter Kohle sind, ein zu schwaches Feuer bekommen, und bei zu reichlichem Brennmaterial — vorzüglich bei starkem Luftzug — eine theilweise Verschlackung stattfinden kann. Wählt man die abgerundet kegelartige Form, so giebt man dem Haufen an seiner Grundfläche einen Durchmesser von 15 bis 20 Fuss und eine Höhe von 6 bis 7 Fuss, dasselbe gilt auch für die abgestumpft pyramidale Form. Anders verhält es sich bei der länglich pyramidalen Form, die man gewöhnlich in solchen Fällen wählt, wenn man ein leicht zu röstendes Erz in möglichst kurzer Zeit zu rösten beabsichtiget; einem solchen Haufen giebt man oft nur eine Breite von 6 bis 7 Fuss und eine Höhe von 3 bis 4 Fuss, dagegen aber eine um so grössere Länge. Man mag nun die eine oder die andere der bezeichneten Formen wählen, so wird stets die zur Aufführung des Haufens erforderliche Sohle (der geebnete Boden, welcher nicht feucht sein darf) mit einer einfachen, oder kreuzweise doppelt über einander gelegten, Schicht von Holzscheiten

oder grösseren Steinkohlenstücken bedeckt; auch werden die Zwischenräume mit kleinem Brennmaterial (dürrem Reissholz, Tannenzapfen, Torf, Holzspänen, Kohlen etc.) ausgefüllt, um theils Brennmaterial von geringer Qualität mit anwenden zu können, theils um das Durchfallen der Erzstücke zu verhindern. Ist dies geschehen, so wird diese Unterlage mit Erz, in Form von Bruchstücken, bis zur Grösse einer Faust, 2 bis 3 Fuss hoch überschüttet; hierauf kommt, wenn die Erze frei von Bitumen und Kohle sind, eine 3 bis 6 Zoll starke Schicht von kleinem Brennmaterial, welche einer zweiten Erzschicht von 2 bis 3 Fuss Stärke zur Unterlage dient; und so wird bei einem grösseren Haufen fortgefahren, bis derselbe die bestimmte Höhe erreicht hat. Die grösseren Erzstücke sucht man in dem untern Theil und die kleineren in dem obern Theil des Haufens unterzubringen; auch giebt man dem Haufen gewöhnlich noch eine Decke von Erzklein, die gegen zu starken Luftzutritt schützen und ein zu schnelles Verbrennen des Brennmaterials, so wie ein zu lebhaftes Feuer verhindern soll. Eine solche Decke darf aber nicht zu dicht sein, weil sie sonst den Uebelstand herbeiführen kann, dass die Verbrennung des Brennmaterials zu langsam und unvollkommen vor sich geht, sich dabei viel reducirend wirkende Gase aus dem Brennmaterial entwickeln, die, so lange sie nicht zur vollständigen Verbrennung gelangen, dem eigentlichen Zweck der Röstung entgegen wirken. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, spart man, wie bei einem Kohlenmeiler, sogleich beim Aufschichten des Haufens, in dessen Mitte einen senkrechten Kanal aus, welcher so lange leer bleibt, bis man durch denselben die unterste Schicht des Brennmaterials angezündet hat, der aber hierauf mit Eisenerzstücken angefüllt und mit Erzklein bedeckt wird. Durch einige in der Decke angebrachte Zuglöcher lässt sich dann das Feuer im Rösthaufen reguliren. Ein solcher Haufen muss sich bei Anwendung von Holz und guten Kohlen, schon nach drei Tagen in voller Gluth befinden. Erfolgt die Entzündung zu langsam, so wird das Erz nur mürbe gebrannt, und die Röstung gewährt weiter keinen andern Vortheil, als den, dass sich die Erzstücke leichter weiter zerkleinen lassen. Es setzt daher eine solche Röstung eine gute Uebung und Erfahrung voraus, damit das Erz weder zu schwach noch zu stark erhitzt wird, indem in letzterem Falle

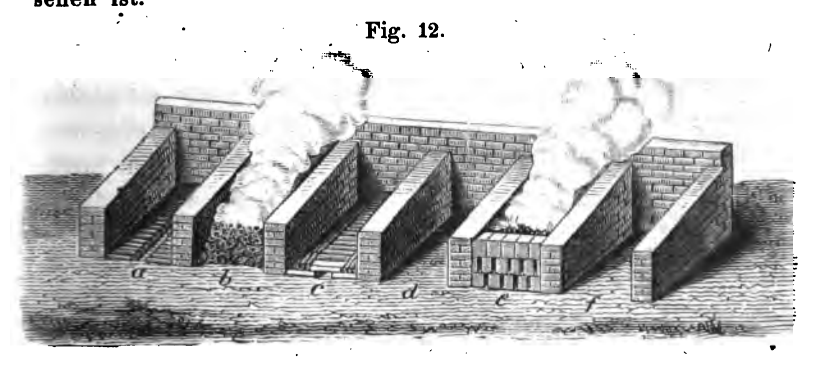
leicht eine Sinterung eintreten und der eigentliche Zweck der Röstung ebenfalls, wie bei zu schwachem Feuer, verfehlt werden kann. Die Dauer des Röstens in freien Haufen ist theils von der Grösse derselben, theils von der Witterung, theils auch von noch anderen zufälligen Umständen abhängig. Kleine (längliche) Haufen von leicht röstbaren Erzen sind zuweilen schon in 8 bis 14 Tagen durchgebrannt, während schwer zu röstende Erze, z. B. unreine Magnet-Eisensteine, mehrere Wochen, ja mitunter Monate zu ihrer vollkommenen Abröstung bedürfen.

B. Von den Röststadeln (Röststätten).

Das Rösten in Röststadeln unterscheidet sich vom Rösten in freien Haufen hauptsächlich dadurch, dass ein rechteckiger, entweder horizontaler, oder schief ansteigender, mit gebrannten Thon- oder Schlackenziegeln gepflasterter Platz, auf welchen das zu röstende Haufwerk aufgestürzt werden soll, mit niedrigen Mauern, und zwar entweder nur von 3 Seiten, oder von 4 Seiten so eingeschlossen ist, dass in letzterem Falle an der einen Seite, von welcher aus man mit Karren in das Innere des Stadelraumes gelangen will, ein hinreichend weiter Eingang bleibt.

Die Stadeln liegen gewöhnlich an einer gemeinschaftlichen Mauer neben einander, wie aus nachstehender Fig. 12 zu ersehen ist.

Fig. 12.



Sie sind circa 8 Fuss lang und 4 Fuss breit und durch 3 Fuss hohe Seitenmauern, welche von der etwas höheren und stärkeren Rückmauer nach vorn zu bis auf 2 Fuss schräg abfallen, getrennt, so dass jede der mittleren Mauren zweien

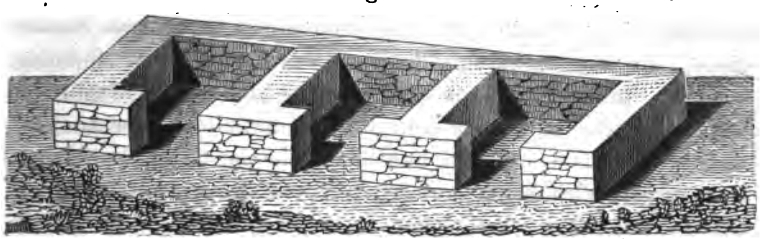
Stadelräumen als Seitenmauer dient und jede Stadel gegen 100 Centner Rohstein, Bleistein, Kupferstein etc. in Form von Bruchstücken aufzunehmen vermag. Zuweilen stellt man zwei solche Stadelreihen einander gegenüber, und schliesst sie in eine gemeinschaftliche Umfassungsmauer ein, bringt aber an jeder der beiden kurzen Seiten eine Thüröffnung an, durch welche man in das Innere mit Laufkarren leicht gelangen kann. Diese Einrichtung trifft man gewöhnlich da, wo man sämmtliche Stadeln (das ganze Rostfeld) mit einem gemeinschaftlichen, zum Theil beweglichen Dache versehen will, welches man auf der Rückmauer aufruhen lässt, wie es schon von *Schlüter*[1]) beschrieben worden ist. Bei einer solchen Einrichtung müssen aber in der Rückmauer für jede einzelne Stadel Luftzüge angebracht werden, durch welche man die Temperatur in den Stadeln während der Röstung reguliren kann, indem man sie nach Erforderniss öffnet oder verschliesst. Bei grösseren Stadeln bildet man auch einen Luftkanal in der Mitte der Stadel und verbindet denselben mit einem unterirdischen Kanale. Man unterscheidet daher offne und bedeckte Röststadeln, je nachdem dieselben ohne, oder mit einem Dache versehen sind. Fig. 12 stellt eine offne Stadelreihe mit 6 Stadeln vor. In der Stadel *a* ist bereits die Sohle mit Scheitholz, und zwar so belegt, dass in der Mitte ein Kanal zum Anzünden gebildet worden ist, der aber mit einer zweiten Schicht von Scheitholz verdeckt wird, wie die Stadel *c* es näher nachweist. Auf diese Holzunterlage (Holzbett) wird nun das zu röstende Haufwerk so gestürzt, dass dasselbe nicht blos der Höhe der Seitenmauern gleichkommt, sondern zuweilen noch etwas über dieselben hinausreicht. Die vordere Seite der Stadel bleibt entweder offen, wie bei *b*, oder sie wird mit Steinen (wozu sich Schlackensteine eignen), Eisensauen etc. bis auf mehrere schlitzförmige Oeffnungen soweit verschlossen, dass die zum Rösten erforderliche atmosphärische Luft hinreichend Eingang findet, wie die Stadel *e* (deren vordere Seite mit Schlackenziegeln in der angegebenen Weise zugesetzt ist) es näher andeutet.

---

1) Dessen gründlicher Unterricht von Hüttenwerken; Braunschweig 1738.

Auf den Freiberger Hütten bediente man sich früher zum Rösten (Zubrennen) des Rohsteins, Bleisteins, Kupfersteins etc. solcher Stadeln, wie sie von Fig. 13 bildlich dargestellt werden.

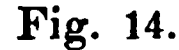
Fig. 13.



Als Brennmaterial wendete man Scheitholz an. Man versuchte auch das Holz durch Steinkohlen und Torf zu ersetzen; allein da diese letzteren beiden Brennmaterialien bei ihrer Verbrennung zuviel Asche hinterliessen, die sich mit dem zu röstenden Producte vermengte, und sich bedeutend vermehrte, wenn dasselbe mit mehreren Feuern zugebrannt werden musste, so konnte man auch bei diesen Stadeln nur wenig Anwendung von Steinkohlen und Torf machen. Jede Stadel einer solchen Stadelreihe ist von 4 Mauern so umgeben, dass jede der inneren derselben gemeinschaftlich für 2 Stadeln dient, und eine der äusseren nur soweit geschlossen ist, als es die Förderung mit Karren gestattet. Die Sohle besteht aus gebrannten Mauerziegeln, die auf die hohe Kante eingesetzt und die dabei bleibenden Fugen mit Lehm ausgefüttert sind. Man hatte dergleichen Stadeln von verschiedener Grösse, je nachdem in denselben Rohstein, Bleistein oder Kupferstein geröstet (zugebrannt) wurde, indem der Rohstein eine stärkere Hitze verträgt, als die beiden anderen Producte, und derselbe daher auch in Quantitäten bis zu 1000 Centnern und darüber der Röstung ausgesetzt werden konnte. In neuerer Zeit bedient man sich dieser Stadeln hauptsächlich nur noch zum Zubrennen des Kupfersteins und solchen Bleisteins, welcher wegen seiner leichten Schmelzbarkeit nicht in grossen Quantitäten zugebrannt werden kann.

Um das zum Zubrennen der, hauptsächlich aus Schwefeleisen bestehenden, Hüttenproducte erforderliche, bei den Freiberger Hütten im Preise hoch stehende Holz durch Steinkohlen

ersetzen und mit diesem letzteren Brennmaterial auch möglichst sparsam umgehen zu können, ohne dass die Asche desselben mit dem zu röstenden Haufwerke vermengt wird, ist der Hüttenmeister *Wellner* durch fortgesetzte Versuche zu folgendem End-Resultate gelangt: Wenn die Röststadel eine schräg ansteigende Sohle erhält (wie man eine solche denjenigen Stadeln giebt, die mit Schwefel-Condensationsräumen in Verbindung stehen), ferner diese Sohle an allen 4 Seiten mit Mauern so begrenzt wird, dass man von der einen Seitenmauer aus, an welche sich die am tiefsten liegende Seite der Sohle anschliesst, Feuerungsvorrichtungen anbringt, deren Roste mit dem am tiefsten liegenden Theile der Sohle ziemlich in eine Ebene fallen, so kann das Holz fast ganz durch Steinkohlen ersetzt werden, und der Aufwand an Brennmaterial stellt sich bedeutend niedriger heraus, als bei den früher zum Zubrennen des Rohsteins gebräuchlichen Stadeln. Der Zweckmässigkeit wegen sind aber, wie nachstehende Fig. 14 nachweist, zwei dergleichen Stadeln


Fig. 14.



so mit einander verbunden, dass die ansteigenden Sohlen der beiden Stadeln mit ihren oberen Seiten in eine Ebene fallen, und daselbst durch eine horizontale Fläche *a* verbunden sind, so dass in diesem Falle für jede einzelne Stadel die vierte Seitenmauer wegfällt. Stehen zwei solche Stadeln, die als eine Doppel-Stadel zu betrachten sind, mit ihren beiden langen Seiten frei, so ist die eine dieser beiden Seiten mit einer Oeffnung *b* versehen, durch welche das zu röstende Product hinein, und nach der Röstung wieder herausgefördert wird; stehen aber mehrere solche Doppel-Stadeln neben einander, so muss auch in der entgegengesetzten langen Seitenmauer eine dergleichen Oeffnung vorhanden sein, damit die Arbeiter zu jeder einzelnen Stadel

von zwei Seiten aus mit Fördergefässen gelangen können. Da das zuzubrennende Product, wenn es in Rohstein besteht, gewöhnlich zwei Feuer bekommt, so steht die eine Stadel leer, während die andere besetzt und die Röstung im Gange ist, damit beim Wenden des einfeuerigen Rostes sogleich die leere Stadel dazu benutzt werden kann.

Die weitere Einrichtung einer solchen Doppel-Stadel ist nun folgende: Sie ist im Lichten 32 Fuss lang und 16 Fuss breit, und mit 6 bis 7 Fuss hohen Mauern umgeben, von denen jede der beiden schmäleren mit 4 überwölbten Oeffnungen versehen ist, die 6 Zoll aus einander stehen, wie auch aus der in Fig. 14 sichtbaren Seite *c* zu ersehen. In jeder dieser Oeffnungen sind zwei Trageisen so befestigt, dass auf dieselben eiserne Roststäbe einige Zolle unterhalb derjenigen Höhe eingelegt werden können, in welcher sich der untere Theil der Stadelsohle befindet; auch ist derjenige Theil einer solchen Oeffnung, welcher sich oberhalb der eisernen Roststäbe befindet, zum Verschliessen mit einer eisernen Thür eingerichtet, wodurch es möglich wird, das zu röstende Haufwerk nur durch die Flamme der Steinkohlen so weit anzuzünden, bis es von selbst fortbrennt. Die Sohle *d* jeder Stadel hat circa 3 Fuss Ansteigen; sie ruhet auf einer Unterlage von Schlacken *e*, und besteht, wie auch die Umfassungsmauern, aus Schlackenziegeln (Schlackenwerkstücken).

Bei Herstellung des Rostes (Besetzen der Stadel) verfährt man nun wie folgt: Zuerst bildet man von den vier Feuerungsöffnungen aus auf der Stadelsohle, und zwar bis auf die halbe Länge derselben, Kanäle aus grossen Bruchstücken von Rohsteinscheiben, indem man je zwei und zwei so gegen einander stützt, dass der Querschnitt eines solchen Kanals einen Triangel bildet. Diese Kanäle dienen theils zur schnellen Verbreitung des Feuers im Roste, theils auch zur Regulirung des Luftzuges während der Röstung. Die schon einmal zur Bildung der Kanäle gebrauchten Stücke von Rohsteinscheiben lassen sich noch ein- bis zweimal zu demselben Zwecke benutzen, weil sie anfangs stark sintern und später durch die Luft stark abgekühlt werden, wenn man das Steinkohlenfeuer auf dem Roste hat ausgehen lassen. Die Kanäle füllt man mit Holzspänen oder Reissholz aus, und bedeckt auch die Stadelsohle mit einer

dünnen Lage von Holzspänen. Ist dies Alles geschehen, so beginnt man mit dem Aufstürzen des zu röstenden Productes (Rohstein in Stücken von 2 bis 3 Cubikzoll und Bleistein bis zu 10 Cubikzoll Grösse). Nachdem der Stadelraum voll ist, stürzt man noch so viel auf, bis eine flache abgestumpfte Pyramide über die Seitenmauern hervorragt, und bedeckt die Seiten dieser Pyramide mit Röstkläre; die Abstumpfungsfläche lässt man aber frei, damit sich daselbst die bei der Röstung bildenden Gase und Dämpfe aus dem Roste entfernen können. Eine solche Stadel fasst, wenn sie auf die angegebene Weise mit Rohstein besetzt wird, 900 bis 1200 Centner von diesem Producte.

Nach völliger Besetzung der Stadel werden in den Schüröffnungen die Roststäbe eingelegt, und es erfolgt nun die Feuerung mit Steinkohlen, die durch ein schwaches Holzfeuer eingeleitet wird. Die Feuerung mit Steinkohlen setzt man so lange ununterbrochen fort, bis man die Ueberzeugung hat, dass der untersten Lage des Haufwerks die zur Röstung erforderliche Hitze beigebracht ist; tritt dieser Zeitpunkt ein, was in der Regel nach Verlauf von 15 bis 16 Stunden der Fall ist, wobei circa 3 Scheffel (5,7 Centner) Steinkohlen verbraucht werden, so lässt man das Feuer ausgehen und überlässt den Rost sich selbst, der vermöge des, in dem zu röstenden Producte enthaltenen Schwefels dann leicht fortbrennt. Ist die Röstung nach 8 bis 12 Wochen beendigt, so wird der geröstete Stein ausgezogen; die gut gerösteten Partieen werden ausgehalten, und die noch zu unvollständig gerösteten einem zweiten Feuer ausgesetzt, wobei die grössten Stücke mit einem lang gestielten Fäustel zerschlagen werden, damit sie frische Bruchflächen darbieten.

Beim zweiten Feuer verfährt man eben so, wie beim ersten; nur streuet man schichtweise etwas Coakskläre oder Cynder mit ein, und deckt auch dicker und dichter mit Röstkläre, weil der schon einmal geröstete Stein sehr arm an Schwefel und fast jedes einzelne Stück von seiner Oberfläche herein mehr oder weniger durchgeröstet ist, damit der Rost nicht eher verlöscht, als bis die Röstung vollendet ist. Der Aufgang an Steinkohlen ist ziemlich derselbe wie beim ersten Feuer; der Rost brennt aber nur 4 bis 6 Wochen.

Ausser den vorbeschriebenen Röststadeln giebt es auch noch andere Stadeln, die zum Rösten geschwefelter Erze und Hüttenproducte angewendet werden, und zwar von verschiedener Construction, von denen einige mit Condensatoren zur Gewinnung des bei der Röstung dampfförmig frei werdenden Schwefels verbunden sind; da indessen diejenigen, welche nicht mit Condensations-Vorrichtungen versehen sind, keine besonderen Vorzüge darbieten, und wir später im sechsten Abschnitte auf die mit Condensatoren in Verbindung stehenden Stadeln zurückkommen, so können diese Stadeln hier auch füglich übergangen werden.

Schlüsslich ist aber noch anzuführen, dass auf manchen Eisenhüttenwerken das Rösten der Eisenerze ebenfalls in Stadeln geschieht, theils um gegen das Rösten in freien Haufen an Brennmaterial zu ersparen, theils um eine gleichmässigere Hitze in dem zu röstenden Haufwerke hervorzubringen. Die horizontal liegende Sohle der Stadeln ist gewöhnlich mit Steinen gepflastert, und nachdem dieselbe mit Abfällen von Holz oder Scheitholz belegt worden ist, erfolgt die Schichtung des Brennmaterials mit dem Erze ganz so, wie in den offenen Rösthaufen (S. 48). Die Stadeln sind entweder nur an drei Seiten mit Mauern umgeben, oder es ist auch die vierte Seite mit einer Mauer geschlossen. An einigen Orten sind die Seitenmauern der Stadeln sehr hoch — 10 bis 12 Fuss hoch — aufgeführt und es befindet sich dann in einer der vier Mauern eine Thür, die während des Röstens versetzt oder vermauert ist, und welche zum Eintragen der untersten Schichten der zu röstenden Erze, so wie zum Ausziehen der gerösteten Erze dient. Für derartige Stadeln bedient man sich als Brennmaterial in den meisten Fällen der Holzkohlen. Hat man es mit Eisenerzen zu thun, die eine starke Hitze vertragen ohne zu sintern und die eines starken Röstfeuers zu ihrer Zersetzung bedürfen, oder mit solchen, bei denen ein starker Luftzutritt erforderlich ist, um eine möglichst vollständige Zerstörung beigemengter Schwefelkies- und Arsenkies-Theile und eine Verflüchtigung von Schwefel und Arsen zu bewirken, so pflegt man die Seitenmauern der Röststadeln mit Oeffnungen zum stärkeren Eindringen der atmosphärischen Luft zu versehen. Diese sogenannten „Windlöcher" dienen zugleich zur Regulirung des

Luftzuges, indem sie, je nachdem es die Umstände erfordern, mehr oder weniger geschlossen werden können.

Beim Einschichten des Erzes in die Stadeln bringt man die grösseren Stücke desselben, welche das stärkste Feuer erhalten sollen, unten auf die mit Brennmaterial bedeckte Sohle, die kleineren mehr nach oben, und ganz oben giebt man eine Decke von Röstklein. Das Anzünden des Brennmaterials kann von unten, in der Mitte oder auch von oben geschehen. Nach der Grösse der Stadeln dauert das Rösten 8 Tage bis mehrere Wochen; doch ist zu bemerken, dass die Röstzeit auch noch von der Art der Erze, von der Witterung und von noch anderen zufälligen Umständen abhängig ist.

C. Von den Röstgruben.

Die Röstgruben unterscheiden sich von den Röststadeln dadurch, dass der Raum, welcher zur Aufnahme des zu röstenden Haufwerks dient, in die Erde versenkt und demnach mit einer natürlichen Wand umgeben ist, zuweilen auch durch eine Mauer dauerhafter gemacht wird. Die Röstgruben sind also in die Erde versenkte Röststätten. Man wählt zu ihrer Bildung trockne und lockere Stellen, gewöhnlich Abhänge von Hügeln oder von Schlackenhalden, und richtet sie so ein, dass die vordere oder die Eintragsseite offen bleibt; man verbindet sie zuweilen auch mit Kanälen und Condensatoren, um die zur Röstung erforderliche Luft regelmässig zuführen und den bei der Röstung dampfförmig entweichenden Schwefel gewinnen zu können. Die Gestalt der Röstgruben kann verschieden sein, sie nähert sich indessen der der Röststadeln. Was die Röstung selbst betrifft, so wird dieselbe bei Schwefelmetallen durch untergebettetes Scheitholz eingeleitet, dagegen bei Eisenerzen etc., wenn es an Schwefelmetallen fehlt, durch schichtweises Einlegen von Kohlen etc. unterhalten.

Die Röstgruben sind zum Rösten von Schwefelmetallen nur noch wenig gebräuchlich, weil sie zu weniger günstigen Resultaten führen, als zweckmässig hergestellte Röststadeln; dagegen wendet man sie hie und da, wo es die örtlichen Verhältnisse gestatten, zum Rösten von Eisenerzen noch mit an.

D. Von den Schacht-Röstöfen.

Zum Rösten der Eisenerze bedient man sich in neuerer Zeit häufiger zweckmässig construirter Oefen als derjenigen Vorrichtungen, welche zum Rösten in freien Haufen, Stadeln und Gruben angewendet werden. Man giebt dem Raume, in welchem die Erze in Form von Bruchstücken der Rösthitze ausgesetzt werden, eine schachtförmige Gestalt und nennt die ganze Vorrichtung einen Röstofen und zwar zum Unterschied von einem Heerd-Röstofen, sowie wegen seiner den Schacht-Schmelzöfen sehr ähnlichen Gestalt: Schacht-Röstofen. Das Rösten der Eisenerze in einem Schacht-Röstofen gewährt insofern gegen das Rösten in offnen Haufen, Stadeln und Gruben mehr Vortheile, als man an Brennmaterial erspart, ferner die Erze sich nach Erforderniss gehörig durchbrennen lassen, und wenn man die Sohle des Ofens so einrichtet, dass das gut geröstete Erz von Zeit zu Zeit daselbst aus dem Ofen entfernt und dafür rohes Erz aufgegeben werden kann, sich ein solcher Ofen auch unausgesetzt im Betriebe erhalten lässt. Obgleich man in solchen Oefen hauptsächlich nur Eisenerze röstet, so lassen sich unter gewissen Umständen auch geschwefelte Stufferze und Producte — sobald dieselben nicht geneigt sind, leicht zu sintern oder zu schmelzen — in ihnen abrösten.

Das Rösten der Erze in Schacht-Röstöfen lässt sich auf zweierlei Art bewirken, einmal durch Schichtung der Erze mit dem Brennmaterial (Holzkohlen oder Coaks), und ein andermal durch Flammfeuer. Man kann daher auch zwei verschiedene Arten von solchen Oefen unterscheiden, nämlich: a) Schacht-Röstöfen, in welchen Erz und Brennmaterial mit einander gemengt oder geschichtet werden, und b) Schacht-Röstöfen, in denen das Erz durch Flammfeuer erhitzt wird und daher mit dem Brennmaterial gar nicht in unmittelbare Berührung kommt. Gehen wir nun zur näheren Betrachtung dieser Oefen über, so wenden wir uns zunächst zu derjenigen Art, welche sich an das Verfahren beim Rösten in Haufen und Stadeln anschliesst.

a) Schacht-Röstöfen, in welchen das zu röstende Erz mit dem Brennmaterial geschichtet wird.

Ein solcher Schacht-Röstofen kommt mit einem Kalkbrennofen überein; weshalb er auch eben so gut zum Rösten

der Eisenerze als zum Brennen des Kalksteins angewendet werden kann. Fig. 15 giebt ein Bild von der Construction eines Schacht-Röstofens, wie dieselbe auf den Königl. Preussischen Eisenhüttenwerken in Oberschlesien schon seit längerer Zeit

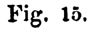
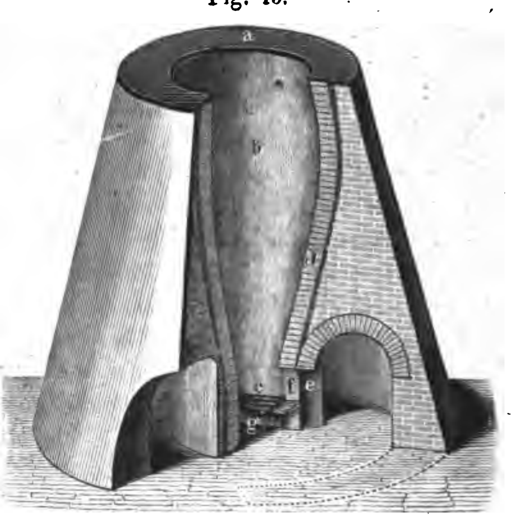


Fig. 15.



gebräuchlich gewesen und bereits von *Karsten*[1]), *Scheerer*[2]) u. A. beschrieben worden ist. Er hat im Schachte eine Höhe von 14 bis 18 Fuss, oben an der mit Eisenplatten geschützten Gicht *a* 6½ Fuss, im Bauche *b* 7½ Fuss und unten beim Roste *c* 3 Fuss Schacht-Durchmesser. Diese Dimensionen sind indessen willkürlich und keineswegs als solche anzusehen, die durch Erfahrung als die vortheilhaftesten befunden worden wären. Der Kernschacht oder das Schachtfutter *d* besteht aus feuerfesten Thonziegeln, die durch eine schwache Hinterfüllung von kleinen Ziegelstücken von der Rauhmauer oder dem Mantel des Ofens getrennt sind. Die Sohle des Schachtes besteht aus gegossenen eisernen Stäben, welche auf zwei gegossenen eisernen Balken ruhen, so dass dadurch der Rost *c* gebildet wird. An zwei entgegengesetzten Seiten des Schachtes und zwar im Niveau der Sohle oder der Roststäbe befinden sich Oeffnungen (von

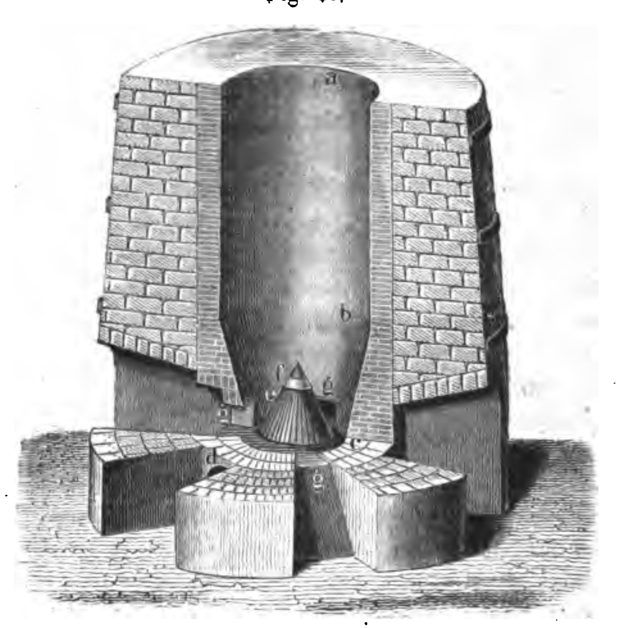
1) Dessen Eisenhüttenkunde, 3. Aufl. Bd. 2, pag. 178.
2) Dessen Lehrbuch der Metallurgie, Bd. 2, pag. 72.

denen die eine in der Zeichnung im Durchschnitt zu sehen ist), welche durch die Rauhmauer bei *e* und durch den Kernschacht bei *f* zum Ofenschachte führen und zum Ausziehen des gerösteten Eisenerzes dienen, die aber, so lange nicht gezogen wird, mit Ziegeln zugesetzt bleiben. Diese Ausziehöffnungen (Schürlöcher) werden entweder gewölbt oder durch eiserne Platten getragen und unterstützt; sie sind ungefähr 1¼ Fuss hoch und 2 Fuss breit. Der Raum *g* unter dem Roste dient nicht als Aschenfall, sondern als Luftzuführungskanal.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so bedeckt man zuerst den Rost mit Ziegeln oder anderen flachen Steinen in der Weise, dass dieselben noch hinreichende Zwischenräume für die in den Ofen zu führende Luft darbieten. Es wird hierdurch nicht allein der Rost vor Beschädigung geschützt, sondern auch ein zu starker Luftzug vermieden, indem die mit Ziegeln zugesetzten Ausziehöffnungen der atmosphärischen Luft ebenfalls einigen Zutritt gestatten. Auf diese Unterlage bringt man zuerst etwas trocknes Holz oder ein anderes leicht Feuer fangendes Brennmaterial, dann einige grobe Stücke Steinkohlen und füllt sodann den Schacht mit abwechselnden Schichten von Erz und Brennmaterial bis zur Gicht an. Als Brennmaterial bedient man sich am besten der zerkleinerten Coaks, oder der, durch einen einfachen Waschprozess gereinigten Cynder, welche sich auf diese Weise recht gut benutzen lassen; auch versetzt man diese Brennmaterialien des besseren Brennens wegen mit ⅓ kleinen Steinkohlen. Von diesem Gemenge sind etwa ⅓ bis ⅖ Cubikfuss erforderlich, um 3 Centner oder 3½ rheinl. Cubikfuss Eisenerz zu rösten. Der Ofen wird zuerst durch Anzünden des auf dem Roste befindlichen Holzes angefeuert; nachdem er etwa 24 Stunden lang ein schwaches Feuer erhalten hat und die Eisenerze herunter zu sinken anfangen, öffnet man die Schürlöcher, schreitet dann zum Ausziehen der Erze, und setzt dieses so lange fort, bis die noch nicht gerösteten Erze zum Vorschein kommen, worauf man die Schürlöcher wieder zusetzt, den Ofen von Neuem mit abwechselnden Schichten von Erz und Brennmaterial füllt, und nach 12 Stunden abermals zieht und füllt. Ist der Ofen in völligem Gange, so kann derselbe bei dem jedesmaligen Ziehen ungefähr bis zur Hälfte entleert werden.

Auf dem Eisenhüttenwerke zu Neudeck in Böhmen bedient man sich eines Schacht-Röstofens, welcher mit einem Roste von ganz eigenthümlicher Construction versehen ist. [1]) Fig. 16 giebt ein Bild von diesem Ofen, in welchem die Einrichtung des

Fig. 16.



Rostes deutlich wahrgenommen werden kann. Der Schachtraum ist ungefähr 15 Fuss hoch, zwei Drittel seiner Höhe von der Gicht *a* herab bis *b* cylinderförmig mit etwa 6½ Fuss Durchmesser, und in dem unteren Drittel von *b* bis auf die Sohle *c*, deren Durchmesser ohngefähr 4 Fuss beträgt, von der Gestalt eines abgestumpften umgekehrten Kegels. Auf dieser Sohle, die mit Eisenplatten belegt und in ihrer Mitte mit einer kreisförmigen Oeffnung versehen ist, welche mit einem, im Fundamente befindlichen, gewölbten, nach aussen sich öffnenden Kanal *d* in Verbindung steht, erhebt sich ein kegelförmiger Rost *e*, dessen eiserne Stäbe durch einen eisernen Hut *f* zusammengehalten werden, und der von einer in der Axenlinie des Kegels angebrachten 3 Zoll starken Stange getragen wird.

1) *Weniger*, der praktische Schmelzmeister, Carlsbad 1851, S. 28.

Der ganze Kegel ist 3 Fuss hoch und seine Basis hat 3 Fuss Durchmesser. Man bezweckt mit diesem kegelförmigen Roste nicht allein die Zuführung von Luft während der Röstung, sondern auch ein leichtes Herabrollen des gerösteten Erzes nach den symmetrisch angebrachten drei Ausziehöffnungen *ggg*.

Die Arbeit bei diesem Ofen geschieht wie folgt: Zuerst werden circa 30 Cubikfuss Holzkohlenklein in den Schacht gestürzt, so dass der Rost 1 Fuss hoch über seine Spitze bedeckt wird; auf diese Kohlenunterlage kommt zunächst eine Schicht von 220 Cubikfuss Erz, auf diese Erzschicht 24 Cubikfuss Kohlenlösche, dann wieder 200 Cubikfuss Erz, auf diese zweite Erzschicht kommen nochmals 20 Cubikfuss Kohlenlösche und zuletzt abermals 200 Cubikfuss Erz. Ist auf diese Weise der Ofen gefüllt, so wird von unten angezündet, jede der drei Ausziehöffnungen mit Ziegeln versetzt und der Ofen sich selbst überlassen. Nach 48 Stunden sieht man die Röstung für beendet an, man leert den ganzen Ofen und füllt ihn sogleich wieder von Neuem.

In Steiermark und Kärnthen wendet man zum Rösten der Eisenerze auf mehreren Hüttenwerken Schacht-Röstöfen an, die mit einem horizontal liegenden beweglichen Roste versehen sind, dessen Stäbe sich einzeln herausziehen und wieder einschieben lassen. Der Schachtraum hat die Gestalt einer umgekehrten abgestumpften vierseitigen Pyramide; er ist vom Roste weg 8 bis 12 Fuss hoch und circa 5 Fuss oben an der Gicht und 3½ bis 4 Fuss unten am Roste, welcher die Sohle des Ofens bildet, ins Quadrat weit. Die schmiedeeisernen Roststäbe ruhen auf zwei Trägern von Gusseisen. Von den ersteren ist aber jeder, der bequemen Handhabung wegen, etwa 6 bis 8 Zoll von dem vorderen Ende herein fast unterm rechten Winkel, jedoch ohne scharfe Kante umgebogen, so dass auf diese Weise ein Griff gebildet wird, dessen Oberfläche nur noch glatt gearbeitet zu werden braucht. Die Bedienung eines solchen Ofens ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Das Anzünden erfolgt vom Roste aus, auf welchen man zuerst Brennmaterial, und auf dieses in abwechselnden Schichten Erz und Brennmaterial setzt. Ist das Erz vom Roste aus bis etwa zur halben Höhe des Ofens gut gebrannt, so zieht man die Roststäbe nach einander heraus, lässt das Röstgut durch- und in den

jenigen Raum fallen, welcher sich unmittelbar unter dem Roste befindet, dessen Höhe ungefähr 4 Fuss beträgt; zeigen sich ungare, d. h. unvollständig durchgebrannte Stücke, so schiebt man die Roststäbe wieder hinein, füllt den Ofen mit abwechselnden Schichten von Brennmaterial und Erz wieder voll und erhält so den Ofen in ununterbrochenem Betriebe.

Zum Rösten derjenigen Eisenerze, welche in dem bekannten, einzig in seiner Art dastehenden, steiermärkischen Erzberg gewonnen, und in Vordernberg und Eisenerz über Hohöfen mit geschlossener Brust auf Roheisen verschmolzen werden, wendet man ebenfalls Schachtöfen mit beweglichen Roststäben an [1]), die jedoch von der zuletzt beschriebenen Construction in so fern abweichen, als der Schachtraum im horizontalen Durchschnitte an der Gicht kein Quadrat, sondern ein Rechteck von zwei ungleichen Seitenlängen mit 6 und 12 Fuss bildet. Die beiden langen Seiten erstrecken sich von der Gichtmündung senkrecht 16 Fuss bis auf den Rost nieder, die beiden kurzen hingegen sind von der Gicht nieder zuerst ein wenig nach auswärts, vom unteren Viertel der Höhe an aber so stark nach einwärts gezogen, dass sie sich im Vergleiche zur Gicht um 18 Zoll näher stehen, also nur 10,5 Fuss von einander entfernt sind. Zwischen diesen beiden Seitenmauern ist aber eine in der Rosthöhe 18 Zoll dicke, auf 4 Fuss Höhe reichende und daselbst sich auskeilende Mittelmauer angebracht, wodurch zwei Rostflächen gebildet sind, von denen jede 5 Fuss Breite hat, auch haben in der Rosthöhe die beiden langen senkrechten Seitenwände beiderseits Absätze von 6 Zoll, so dass die eigentliche Rostlänge ebenfalls nur 5 Fuss beträgt; es ist demnach ein solcher Ofen gleichsam als Doppelofen zu betrachten. Die Erze werden auf einer Schienenbahn in Hunden mit 48 Centner Ladung einem über dem Röstofen angebrachten Behälter zugeführt, der mit zwei nebeneinander befindlichen Füllbänken versehen ist, aus welchen die Erze gleichsam über das Mittel jeder Rostfläche rollen. Stets wird zuerst die Kohlengicht 31 bis 34 Cubikfuss, und dann die volle Erzladung von 78 Centnern gegeben. Solche Gichten gehen in 24 Stunden, je nach dem Aggregations-

1) *Tunnèr*, über den steiermärkischen Erzberg, in dessen berg- und hüttenmännischem Jahrbuche, Bd. I. (1851), S. 115.

zustande der Kohlen und Erze, deren Feuchtigkeitsgrade etc. 3 bis 6. Zur Regulirung des Zuges im Ofen wird mehr oder weniger Erzklein, welches eigentlich von der Röstung ausgeschlossen bleibt, mit nachgesetzt, besonders an den Rändern herum, auch lässt man die Gichten mehr oder weniger tief niedergehen. Das Ausziehen der gerösteten Erze geschieht in 24 Stunden gewöhnlich dreimal.

Auch wendet man hie und da Schacht-Röstöfen ohne Rost an. Wenn das Erz in Form von grösseren Stücken geröstet wird und dasselbe daher im Schachte des Ofens sehr locker liegt, so lässt man den Rost ganz weg und bewirkt den Zutritt der Luft zur Verbrennung des Brennmaterials nur allein durch die Ausziehöffnungen, indem man dieselben unvollständig verschliesst. Man lässt in diesem Falle die Sohle des Ofens aus einem massiven flachen Kegel, oder aus einer flachen Pyramide bestehen, um schiefe Flächen zu bilden, auf welchen das geröstete Erz leicht zu den Ausziehöffnungen hinabgleitet. Das Verfahren bei der Röstung ist aber in der Hauptsache dasselbe, wie bei einem Ofen mit horizontal liegendem Roste. (S. 58, Fig. 15.)

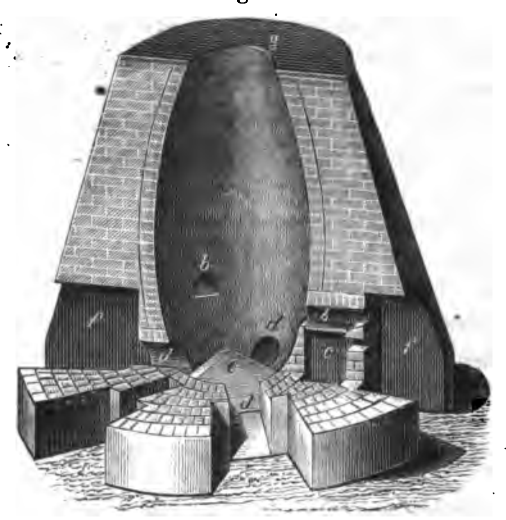
b) Schacht-Röstöfen, in denen das Erz durch Flammfeuer erhitzt wird.

Bei dieser Art von Oefen befindet sich das in Form von Bruchstücken zu röstende Eisenerz nicht mit dem Brennmaterial gemengt oder geschichtet in dem schachtförmigen Röstraume, sondern es erhält die nöthige Rösthitze durch die Flamme eines hierzu geeigneten festen oder gasförmigen Brennmaterials, welche zwischen den einzelnen Stücken hindurch geleitet wird. Bei Anwendung eines festen Brennmaterials wird die Flamme nach Umständen aus einem, zwei oder drei Feuerungsräumen herbeigeführt, je nachdem der Ofen grösser oder kleiner ist, oder es seine Construction verlangt; nie darf er aber sehr hoch sein, weil sonst das Erz durch seine eigne Schwere eine zu starke Pressung erleidet und der Flamme den Durchgang erschwert, wobei dieselbe, da auch der Luftzutritt erschwert wird, leicht Russ ausscheidet. Wird dagegen ein gasförmiges Brennmaterial angewendet, so vertheilt man dieses von einem in der Rauhmauer des Ofens angebrachten Hauptkanal aus in mehrere kleine Kanäle, und lässt es durch letztere in den Ofen treten, wo es erst

auf Kosten der von unten zuströmenden atmosphärischen Luft verbrennt und dabei die nöthige Hitze entwickelt, sobald der Ofen eine zweckmässige Höhe besitzt.

Aus Fig. 17 ergiebt sich die Einrichtung eines Schacht-

Fig. 17.



Röstofens mit drei Feuerungs-Vorrichtungen (Flammheerden, Schürlöchern) und drei Ausziehöffnungen, welche Einrichtung schon von *Karsten, Scheerer* u. A. beschrieben worden ist. Ein solcher Ofen hat in Bezug auf seine Heizung die meiste Aehnlichkeit mit einem Porzellanofen, sowie mit einem Rüdersdorfer Kalkbrennofen. *a* der ellipsoidische Schachtraum; *b b* zwei mit Rosten versehene Feuerungs-Vorrichtungen (die dritte ist nicht zu sehen), in welchen das zum Rösten erforderliche Brennmaterial (Holz, Torf, seltener Steinkohlen oder Braunkohlen) verbrannt wird[1]). Unter jedem Roste befindet sich ein hoher Aschenfall *c*. Die auf den Flammheerden sich entwickelnde Flamme tritt unmittelbar in den Schachtraum, in welchem sich das Erz (zuweilen mit einer geringen Quantität wohlfeilen Brennmaterials gemengt)

1) Da Steinkohlen und Braunkohlen in der Regel eine russige Flamme geben, so dürfte es zweckmässiger sein, diese Brennmaterialien in einem, sich an den Röstofen unmittelbar anschliessenden Generator in brennbare Gase zu verwandeln, und zum Rösten einen Ofen anzuwenden, wie er weiter unten Fig. 20 abgebildet ist.

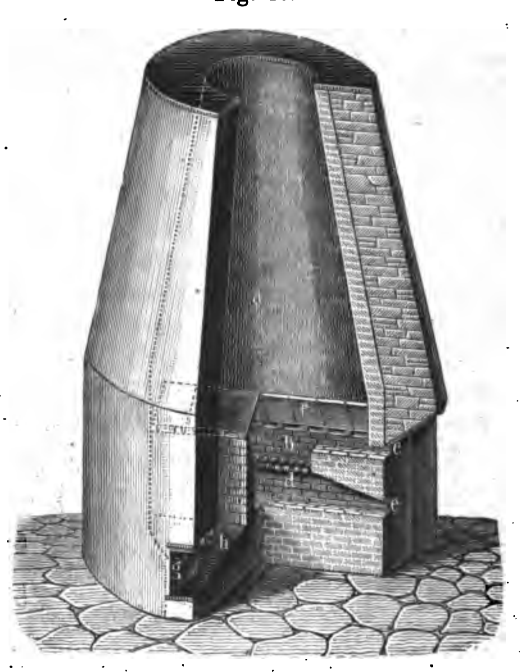
befindet. *d, d, d,* drei Ausziehöffnungen, gegen welche, um das Erz-Ziehen zu erleichtern, die Flächen der dreiseitigen Pyramide *e* sich neigen; *f, f,* überwölbte Räume, wie dergleichen vor den Ausziehöffnungen sowohl, als vor den Feuerungs-Vorrichtungen, wo sie zugleich mit den Aschenfällen communiciren, angebracht sind.

Was die Dimensionen eines solchen Ofens betrifft, so beträgt die Höhe des Schachtes von der Spitze der Pyramide *e* bis zur Gicht *g,* die mit gusseisernen Platten verwahrt ist, ungefähr 14 bis 18 Fuss, und der Durchmesser desselben an der Gicht, so wie an der Basis bei den Ausziehöffnungen, etwa 4 Fuss. Um den Luftzug und überhaupt die in einer gewissen Zeit durch den Schachtraum strömende Luftmenge ganz in der Gewalt zu haben, versieht man die Feuerungs- und Auszieh-Oeffnungen sowohl, als auch die Aschenfälle mit eisernen Thüren, mit welchen man die betreffenden Oeffnungen nach Erforderniss schliessen kann. Ein zu hoher Hitzgrad lässt sich sogleich durch Oeffnen der Ausziehöffnungen mässigen, indem die von den Feuerungsräumen einströmende Wärme schneller durch den Schacht des Ofens geführt wird; dabei geht zwar ein grösserer Theil derselben unbenutzt verloren, allein dieser Uebelstand wird einigermassen dadurch wieder aufgehoben, dass die oxydirende Wirkung des Röstens befördert wird.

Die auf mehreren Schwedischen und Norwegischen Eisenhüttenwerken gebräuchlichen Schacht-Röstöfen mit Flammfeuerung weichen von dem so eben beschriebenen Ofen besonders dadurch ab, dass die Feuerung unmittelbar im Ofen selbst geschieht und der Schachtraum nach der Sohle zu nicht verengt, sondern im Gegentheil wegen des Einbaues der Feuerungs-Vorrichtung erweitert ist. Umstehende Fig. 18 giebt ein Bild von einem solchen Ofen, wie er bereits von *Scheerer* u. A. beschrieben ist.

a der Schachtraum, welcher mit den zu röstenden Eisenerzstücken ausgefüllt wird. Der obere Theil desselben ist abgestumpft konisch und der untere hat eine cylindrische Gestalt. *b* der in horizontaler Richtung durch den Ofen sich erstreckende Feuerungsraum, dessen Sohle aus mehreren parallel liegenden eisernen Stäben besteht, die den Rost bilden, auf welchem das zum Rösten erforderliche Brennmaterial (Holz) verbrannt wird. Der Feuerungsraum mündet in eine Oeffnung (Schüröffnung,

Fig. 18.



Schürloch), *c* aus, durch welche geschürt, d. h. das Brennmaterial in den Feuerungsraum gebracht wird, und die mit einer eisernen Thür versehen ist. *d* der Aschenfall, welcher mit zwei einander gegenüber liegenden Zugöffnungen *e* in Verbindung steht, die sowohl zum Eintritt der zum Verbrennen des Brennmaterials nöthigen Luft, als zum Ausziehen der sich anhäufenden Asche dienen. Als Bedachung des Feuerungsraumes dienen mehrere dicht an- und gegeneinander gelegte massive Gusseisenstücke, die bei *f* die Firste bilden. Dieses Dach ruhet aber nicht unmittelbar auf den gemauerten Seitenwänden des Feuerungsraumes auf, sondern auf kleineren Eisenstücken, die, wie in der Figur deutlich zu sehen ist, Zwischenräume lassen, durch welche die Flamme des Brennmaterials in den Schachtraum gelangt. *g* ist eine von den zwei einander gegenüberliegenden Auszieh-Oeffnungen, durch die das gut geröstete Erz, indem man es auf den schief liegenden eisernen Platten *h* mittelst einfacher Geräthschaften leicht zum Gleiten bringt, aus dem Ofen gezogen

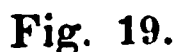
wird. Das auf solche Weise entfernte geröstete Erz wird durch rohes ersetzt, welches man von oben in den Schachtraum füllt.

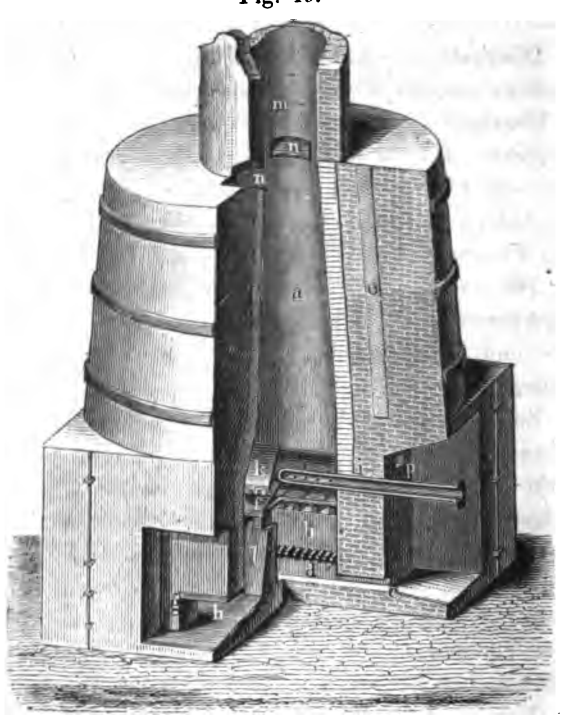
Die Dimensionen eines solchen Ofens sind folgende: Höhe des Schachtes von der Gicht bis zum Anfang der schiefliegenden eisernen Platten $h = 18$ Fuss 6 Zoll; Durchmesser des Schachtes an der Gicht = 4 Fuss 6 Zoll, unten im cylindrischen Theile des Ofens = 9 Fuss 2 Zoll, Höhe dieses cylindrischen Theils bis zum Anfang der gusseisernen Platten $h = 6$ Fuss; ganze Höhe der Feuerungs-Vorrichtung von der Firstlinie f bis zu den eisernen Platten $h = 5$ Fuss 2 Zoll; Höhe des eigentlichen Feuerungsraumes $b = 1$ Fuss 6 Zoll, untere Breite desselben = 1 Fuss und obere Breite = 1 Fuss 10 Zoll; Länge dieses Feuerungsraumes = 4 Fuss 6 Zoll; Höhe des Aschenfalles $d =$ 1 Fuss 6 Zoll; vordere Höhe der Auszieh-Oeffnungen $g = 2$ Fuss.

In neuerer Zeit leitet man an manchen Orten, wo Eisenerze in Schacht-Röstöfen bei Flammenfeuer geröstet werden, zur vollständigeren Zerlegung des in diesen Erzen oft in geringer Menge vorkommenden Schwefel-, Kupfer- und Arsenkieses, Wasserdämpfe in den Ofen. Die ersten Versuche wurden im Jahre 1843 in Russisch-Finnland auf dem Eisenwerke Dals-Bruck, nach dem Vorschlage von *von Nordenskjöld* (Oberintendanten des Finnländischen Bergwesens) ausgeführt [1]). Die Röstung geschah in Oefen von der Einrichtung wie Fig. 17, und führte zu ganz erwünschten Resultaten. Seit dieser Zeit bedient man sich sowohl in Finnland als auch am Ural des Röstens mit Wasserdämpfen, und wendet dabei zur Feuerung entweder Holz oder Hohofengase an. Im Jahre 1845 verbesserte *von Nordenskjöld* die Construction der Röstöfen, indem er sie ganz ähnlich einrichtete wie die Schwedischen und Norwegischen Schacht-Röstöfen mit Flammfeuerung (Fig. 18).

Umstehende Fig. 19 giebt ein Bild von der Einrichtung eines solchen, auf Holzfeuerung eingerichteten Röstofens. Sie unterscheidet sich von der, aus Fig. 18 hervorgehenden Einrichtung hauptsächlich dadurch: 1) dass über dem mit guss-

1) Russ. Berg-Journal 1845, Vol. IV, über das Rösten schwefelhaltiger Eisenerze, Kupfererze und Kupfersteine in Berührung mit Wasserdämpfen; auch *Scheerers* Lehrbuch der Metallurgie, Bd. II, pag. 77, und daraus in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung Bd. XII, (1853), S. 659.


Fig. 19.



eisernen Platten theils horizontal, theils dachförmig bedeckten Feuerungsraume, und zwar unmittelbar auf der Firste *f* ein eisernes, durch ein darüber angebrachtes spitzes gusseisernes Dach *k* geschütztes, Dampfrohr *i* hinläuft, welches an zwei an einander gegenüberliegenden Seiten mit je acht kleinen Oeffnungen versehen ist, durch welche der, in einem Dampfkessel erzeugte und von da in das Rohr *i* geleitete, Wasserdampf in den Ofen tritt und sich hier mit den aufwärts steigenden gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials mengt; 2) dass die zum Feuerungsraume führende Schüröffnung sich an der entgegengesetzten Seite des Ofens, nämlich an derjenigen Seite befindet, wo das Dampfrohr endet, und dass die dossirten Seitenwände des Feuerungsraumes mit eisernen Platten *l* versehen sind, damit das Ausziehen des gerösteten Erzes erleichtert und das Mauerwerk nicht beschädiget wird; 3) dass zu Hervorbringung eines hinreichend starken Zuges im Ofen, derselbe noch mit

einer Esse *m* versehen, und daher an der Gicht zwei besondere, einander gegenüberliegende, mit eisernen Thüren verschliessbare Aufgebe-Oeffnungen *nn* angebracht sind; und endlich 4) dass das Rauhgemäuer noch mit einer Füllung *o* geschützt, so wie mit eisernen Ringen gebunden, und in der Nähe des Dampfrohrs an jeder der beiden einander gegenüberliegenden Seiten mit vier verschliessbaren Spähöffnungen versehen ist, von denen in Fig. 19 eine ersichtlich und mit *p* bezeichnet ist.

Zum Rösten der Eisenerze in Schacht-Röstöfen wendet man an der Stelle der festen Brennmaterialien auch gasförmige an, und benutzt dazu vorzugsweise Hohofengase. Die Anwendung der Hohofengase zu diesem Zwecke fand zuerst in Schweden und später in Schottland statt. Fig. 20 zeigt die Construction und die innere Einrichtung eines mit dergleichen Gasen heizbaren Schacht-Röstofens, wie solcher im Jahre 1848 auf dem Hüttenwerke Tenninge in Stora-Kopperbergs Lön errichtet und von *Tunner*[1]) und *Scheerer*[2]) beschrieben worden ist.

Fig. 20.



A der abgestumpft kegelförmige Schachtraum; *B* das Rauhgemäuer, welches mit mehreren Eisenringen umfangen ist, an welches sich der Kernschacht *a* anschliesst, zwischen demselben und dem Rauhschachte von oben herein aber eine Füllung *b* angebracht ist. Die mit gusseisernen Platten belegte Sohle des Schachtofens bildet nach drei Seiten hin Abdachungen, welche zu den drei

1) Dessen Jahrbuch Bd. II, S. 203; und daraus in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung, Bd. XI, (1852), S. 601.

2) Dessen Lehrbuch der Metallurgie Bd. II, S. 177.

Auszugsöffnungen C führen. Diese Oeffnungen sind mit gut schliessenden eisernen Thüren versehen, die ihrerseits wieder mit Reibern zu verschliessende Löcher von 2 Zoll Durchmesser haben, damit der Zutritt der Luft besser regulirt werden kann. c sind gusseiserne Tragstücke (am innern Rande über jeder Ausziehöffnung eins angebracht), die unter einander mit Klammern verbunden sind und das Kerngemäuer tragen. Die Zuführung der Hohofengase erfolgt durch die 12 Zoll weite gusseiserne Röhre D, welche innerhalb des Rauhgemäuers zum Zwecke des Dichthaltens, mit einer Aschenfüllung d umgeben ist. Von der Ausmündung dieser Röhre aus verbreiten sich die Hohofengase, nach theilweiser Absetzung des in ihnen eingemengten Flugstaubes, in der (mit dem gut zu verschliessenden Ausräumungs-Kanale e communicirenden) Vertiefung f, durch den ringförmigen Kanal g um den ganzen Ofen herum. Ein anderer Theil des abgesetzten Flugstaubes wird alle 8 bis 14 Tage durch drei gleichmässig vertheilte, mit dem ringförmigen Kanale in gleicher Höhe liegende und mit Thüren verschliessbare Oeffnungen entfernt (die in der Zeichnung nicht zu sehen sind); zu welchem Zwecke, von jeder dieser Oeffnungen aus, zwei besondere Kanäle divergirend nach dem ringförmigen Kanale g führen. Aus diesem Kanale steigen die Gase durch 12 ringsum gleichmässig vertheilte Füchse i in 12 darüber befindliche, nach der Schachtaxe gerichtete Kanäle k und aus diesen — da dieselben nach aussen hin, z. B. bei h durch eiserne Thüren luftdicht verschlossen sind — strömen sie in das Innere des Ofens, woselbst sie durch die atmosphärische Luft, welche durch die drei Ausziehöffnungen C in den Schacht gelangt, verbrannt werden. Die aus jedem Fuchse i austretende Gasmenge lässt sich sehr leicht durch einen Ziegelschieber l reguliren. Oberhalb der 12 Kanäle k sind noch zwei Reihen anderer radialer Kanäle m, in jeder Reihe 6, angebracht, welche zur Beobachtung des Röstprozesses und zur etwa nöthigen Nachhilfe mittelst einzuführender Brechstangen dienen, und die ebenfalls, wie die untern, durch eiserne Thüren verschlossen gehalten werden. Der Vorsicht wegen befinden sich höher aufwärts noch einige andere Späh-Oeffnungen n, die indessen selten benutzt und nur mit Ziegelsteinen zugesetzt werden.

Die Dimensionen des Ofens sind folgende: die Höhe des Schachtes von den Trageisen *e* bis zur Gicht = 16 Fuss; der Durchmesser des Schachtes an der Gicht = 5 Fuss, und bei den Trageisen = 7 Fuss. Die Gasausströmungs-Oeffnungen *k* liegen 4½ Fuss über den Trageisen und jede dieser 12 Oeffnungen ist an ihrer Ausmündung in dem Schachte ½ Fuss breit und 1 Fuss hoch.

Soll in einem solchen Ofen die Röstung beginnen, so wird der untere Raum des Schachtes bis zur obern Kante der Gaskanäle *k* mit bereits gerösteten, weiter hinauf aber mit rohen Erzen angefüllt. Ist der Prozess in regelmässigem Gange, so ist die Wartung dieses Röstofens einfacher und mit weniger Arbeit verbunden, als bei andern Schacht-Röstöfen, die continuirlich im Betriebe sind. In 24 Stunden können in einem derartigen Ofen 250 Ctr. dichte Magneteisensteine und Eisenglanz geröstet werden. In der Regel wird alle 1½ Stunden bei jeder der drei Ausziehöffnungen einmal Erz gezogen. Der Verbrauch an Hohofengasen ist nicht zu bedeutend: man braucht den Gasschieber, welcher die durch die Röhre *D* eintretende Gasmenge regulirt, auf einigen Schwedischen Hütten nur etwa 1½ bis 2 Zoll hoch zu öffnen, wobei eine Einströmungs-Oeffnung (in der Form eines türkischen Halbmondes) von ungefähr 20 Quadratzoll entsteht, die sich als hinreichend zeigt, um die zum Rösten erforderliche Gasmenge zu liefern.

Auf der Coltness-Hütte in Schottland, wo die Eisenhohöfen mit rohen Steinkohlen betrieben werden[1]), wendet man die Gichtgase ebenfalls zum Rösten der Eisenerze, und ausserdem auch zum Brennen des Zuschlagskalksteins und zur Dampfkesselfeuerung an. Die Röstöfen, welche man zugleich zum Brennen des Kalkes mit gebraucht, sind aber in ihrer Construction von den oben beschriebenen Schwedischen Oefen wesentlich verschieden; auch gelangen die Gase, welche neben Kohlenoxydgas noch Kohlenwasserstoffgas enthalten, nicht erst im Innern des Röstofens zum Brennen, sondern sie werden ausserhalb des Ofens in einem abgesonderten Raum entzündet, und treten schon flammend durch Kanäle in den Ofen. Eine nähere Beschreibung

---

1) Berg- und hüttenm. Zeitung, Bd. II (1852), S. 579, aus dem Mining-Journal vom 22. Mai 1852.

dieser Oefen findet sich, zugleich durch Zeichnungen erläutert, in den bereits citirten Zeitschriften an den betreffenden Stellen.

Wenn man zum Rösten der Eisenerze Hohofengase benutzt, so ist dabei zu berücksichtigen, dass letztere zuweilen in einem nicht ganz unbedeutenden Grade schwefelhaltig sind und daher die zu röstenden Erze ebenso, wie beim Rösten unter Anwendung roher, schwefelhaltiger Steinkohlen einer Aufnahme von Schwefel ausgesetzt werden: denn enthalten die Erze Nebenbestandtheile, die sich leicht in schwefelsaure Salze umändern, aber durch blosse Hitze schwer oder gar nicht wieder zerlegen lassen, so können sich schwefelsaure Verbindungen bilden, die auf den Hohofenbetrieb einen nachtheiligen Einfluss auszuüben vermögen. Ob in solchen Fällen eine Combination der Gasröstung mit der oben beschriebenen Wasserdampf-Röstung diesem Uebelstand kräftig genug entgegen zu wirken im Stande sein dürfte, dafür liegen, so viel mir bekannt, noch zu wenig Erfahrungen vor.

Anmerkung. Nachdem das Manuscript zu vorliegendem Buche zum Drucke bereits abgegeben war, erschien in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung von Dr. *Hartmann*, 1856 S. 51—54, eine interessante Abhandlung mit eingedruckten Figuren, über die Construction der Röstflammöfen und das Rösten in denselben, vom k. k. Hüttenmeister *R. Vogl* in Joachimsthal. Da ich diese Abhandlung, welche sich zum Theil mit auf die an dem genannten Orte gemachten Erfahrungen gründet, bei meiner Arbeit über denselben Gegenstand nicht habe benutzen können, so unterlasse ich nicht, die betreffende Abhandlung hiermit zu empfehlen. D. Verfasser.

Zweiter Abschnitt.

Die beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten, unter Entwickelung gas- und dampfförmiger Stoffe, sich bildenden schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyde.

I. Bemerkungen im Allgemeinen über die Veränderungen, welche fein zertheilte Erze und Hüttenproducte erleiden, wenn sie in zweckmässig construirten Flammöfen geröstet werden.

Wenn Erze oder weiter zu verarbeitende Hüttenproducte, die hauptsächlich aus Schwefelmetallen bestehen, in ziemlich fein zertheiltem Zustande in einem Flammofen mit horizontalem Heerde, auf demselben mehrere Zolle hoch ausgebreitet, bei einer Temperatur geröstet werden, welche gerade hinreicht, um die Affinität des Schwefels und der mit dem Schwefel verbundenen Metalle zum Sauerstoff der zuströmenden atmosphärischen Luft rege zu machen, so bilden sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, die nur eine geringe Verwandtschaft zu metallischen Basen hat, neben freien Metalloxyden fast stets auch schwefelsaure Metalloxyde. Aehnlich verhalten sich manche Arsenmetalle: es bilden sich, unter Entwickelung von arseniger Säure, entweder freie und arsensaure Metalloxyde, oder hauptsächlich nur arsensaure (seltener arsenigsaure) Metalloxyde. Auch ändern sich manche Schwefelmetalle, die an Schwefelarsen gebunden, oder mit Schwefelarsenmetallen gemengt sind, unter Entwickelung von

schwefliger und arseniger Säure, mehr oder weniger vollkommen in schwefelsaure und arsensaure Metalloxyde oder in freie und arsensaure Metalloxyde um. Unter gewissen Umständen scheinen sich auch antimonsaure Metalloxyde zu bilden, wenn z. B. das zu röstende Erz Schwefelmetalle enthält, die an Schwefelantimon gebunden sind, oder die überhaupt Schwefelantimon in ihrer Mischung haben, welches, für sich geröstet, bekanntlich in eine Verbindung von Antimonsäure mit antimoniger Säure (Antimonoxyd) übergeht, während ein Theil des Antimons als antimonige Säure dampfförmig entweicht.

Wenn es nun hierbei Bedingung ist, dass der zur Oxydation der Schwefel- und resp. Arsen-Metalle nöthigen atmosphärischen Luft auch hinreichender Zutritt gestattet wird, so sollte man für den ersten Augenblick glauben, dass ein Röstofen, dessen muffelförmiger Röstraum von aussen durch Flammenfeuer erhitzt wird, S. 33 Fig. 6, dem Zwecke im Allgemeinen besser entsprechen müsse, als ein Röstofen, welcher mit einem flammegebenden Brennmaterial so geheizt wird, dass dessen Flamme unmittelbar in den Röstraum tritt S. 13 bis 29 Fig. 1 bis 5. Allein bei näherer Betrachtung findet man sehr bald, dass es sich doch nicht ganz so verhält.

Obgleich bei einem Röstofen erstgenannter Art, einem sogenannten Muffel-Röstofen, die Bedingungen, unter welchen eine vollständige Oxydation der Schwefel- und Arsen-Metalle möglich ist, sich insofern vollständig erfüllen lassen, als man die atmosphärische Luft in reinem Zustande auf das zu röstende Erz oder Product leiten kann, und man es auch ganz in seiner Gewalt hat, dieselbe in grösserer oder geringerer Menge in den Röstraum treten zu lassen, so liegen doch drei Umstände vor, die besondere Berücksichtigung verdienen, nämlich: 1) dass man zur Erhitzung des muffelförmigen Raumes von aussen eine grössere Menge von Brennmaterial gebraucht, als bei einem Röstofen, bei welchem die Flamme in den Röstraum tritt; 2) dass man die Temperatur im Röstraume nicht nach Belieben schnell erhöhen oder erniedrigen kann, wie dies bei manchen Röstungen nöthig ist, bei denen zu gewissen Perioden eine stärkere oder schwächere Hitze angewendet werden muss; und 3) dass die Erhitzung der zu röstenden Substanz hauptsächlich nur vom Heerde ausgeht, was für manche Erze und Hüttenproducte, die leicht

sintern oder schmelzen, höchst nachtheilig ist. Es werden daher die Muffel-Röstöfen den andern gewöhnlichen Flamm-Röstöfen auch nur in folgenden drei Fällen vorzuziehen sein: a) wenn man Arsen- und Schwefelarsen-Metalle, namentlich Kobalt- und Nickelerze, Arsenkies etc. bei Steinkohlenfeuerung zu rösten beabsichtiget, und man dabei eine Verunreinigung der, in den mit den Röstöfen in Verbindung stehenden Condensatoren sich absetzenden arsenigen Säure (Giftmehl) mit Russtheilen, metallischem Arsen und Arsensuboxyd vermeiden will; b) wenn die bei der Röstung von Schwefelmetallen (Schwefelkies, Zinkblende etc.) sich bildende schweflige Säure in Bleikammern geleitet und in solchen in Schwefelsäure umgeändert werden soll, man jedoch für Zinkblende, die zu ihrer vollständigen Abröstung eine stärkere Hitze und eine längere Zeit bedarf, den Röstofen mit einem doppelten Heerde versieht, und zur besseren Benutzung des Brennmaterials die unter dem untern Röstraume hinstreichenden heissen gasförmigen Verbrennungsproducte direct in den obern Röstraum leitet, wie es S. 34 flg. näher angedeutet ist; und c) wenn die zu röstenden Erze oder Hüttenproducte sehr silberreich sind, und man nicht durch die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials einen zu grossen Verlust an Silber durch Verflüchtigung veranlassen will.

In den meisten Fällen gelangt man zum Ziele, wenn man einen gewöhnlichen Flamm-Röstofen anwendet, dessen Röstraum eine dem Zwecke entsprechende Höhe, sowie eine der Rostfläche und der offnen Arbeitsöffnung, oder den sonstigen Eintrittsöffnungen für die atmosphärische Luft, angemessene Fuchsöffnung hat, und der ausserdem auch mit einer gut ziehenden Esse versehen ist. Die Flamme tritt stets mit etwas unzersetzter atmosphärischer Luft aus dem Feuerungsraume über die Feuerbrücke in den Röstraum; sie breitet sich zwar in letzterem aus, strömt aber, sobald derselbe heiss genug ist, vorzugsweise wellenförmig am Gewölbe hin, wobei der Sauerstoff der unzersetzt aus dem Feuerungsraume in den Röstraum mit übergegangenen atmosphärischen Luft von den brennbaren Gasen und den glühenden Kohlentheilchen, welche die Flamme leuchtend machen, absorbirt, und das auf dem Heerde 6 bis 8 und mehrere Zolle hoch ausgebreitete Erz oder Product von der strahlenden Wärme erhitzt wird. Gleichzeitig tritt auch atmosphärische Luft durch die Arbeitsöffnung oder

nebenbei durch besonders angebrachte Züge ein; dieselbe drängt sich aber, da sie kalt, und folglich dichter ist, als die brennenden Gase, zwischen die Flamme und das ausgebreitete Erz oder Product, und bewirkt in der untersten Schicht der Flamme eine vollkommene Verbrennung der daselbst vorhandenen noch unverbrannten Gase und der suspendirenden glühenden Kohlentheilchen zu Wassergas und resp. Kohlensäure, wodurch die Temperatur daselbst erhöhet, und das Erz oder Product stärker erhitzt wird. Während dies geschieht, steigt auch die Temperatur am Gewölbe, indem die heissen, specifisch leichten gasförmigen Verbrennungsproducte sich durch diejenigen Gase, welche die Flamme bilden, nach oben begeben und dadurch andern Theilen der Flamme Gelegenheit zur Verbrennung verschaffen, so dass die Flamme auf ihrem Wege nach der Fuchsöffnung zu, zwar ihre leuchtende Eigenschaft verliert, dafür aber auch wieder neue Wärme entwickelt. Die in den Röstraum getretenen oder in demselben erst gebildeten gasförmigen Verbrennungsproducte von Wassergas und Kohlensäure entfernen sich gemeinschaftlich mit dem frei gewordenen Stickstoffgas und der unverändert gebliebenen atmosphärischen Luft durch die Fuchsöffnung, und zwar in dem Maasse, als wieder neue Quantitäten gebildet werden. Besitzt der Röstraum eine solche Höhe, dass weit mehr atmosphärische Luft eintreten kann, als zur Verbrennung der in der untersten Schicht der Flamme befindlichen brennbaren Gase und glühenden Kohlentheilchen erforderlich ist, so wirkt ein Theil des Sauerstoffs der eintretenden Luft oxydirend auf das Erz oder Product ein, und die sich dabei unter Wärmeentwickelung bildenden gas- oder dampfförmigen Röstproducte treten neben den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials, dem ausgeschiednen Stickstoffgase und der unzersetzt gebliebenen atmosphärischen Luft, durch die Fuchsöffnung aus dem Röstraume.

Ist indessen die Höhe des Röstraumes oder die Grösse der Fuchsöffnung den übrigen Dimensionen des Röstofens nicht angemessen, so lässt sich die Röstung, den Anforderungen entsprechend, entweder nur sehr schwer, oder gar nicht ausführen. Ist z. B. das Gewölbe vom Heerde zu weit entfernt, und ist zugleich auch die Fuchsöffnung im Verhältniss zur Rostfläche und denjenigen Oeffnungen, durch welche atmosphärische Luft direct in den Röstraum tritt, zu weit, so ist der Zutritt von

atmosphärischer Luft, da dieselbe stets mit einer gewissen Geschwindigkeit einströmt, zu bedeutend; es wirkt dieselbe nicht allein auf die Flamme und auf das zunächst der Arbeitsthür befindliche Erz etc. abkühlend ein, sondern sie hilft auch die bereits im Röstraume überhaupt vorhandene Wärme zerstreuen, so dass, wenn die nöthige Hitze hervorgebracht werden soll, in Ermangelung eines Schiebers im Fuchse, mehr Brennmaterial angewendet, und nach Befinden dazu die Rostfläche vergrössert werden muss. Ist im Gegentheil das Gewölbe zu niedrig, d. h. dem Heerde zu nahe angebracht, und ist vielleicht auch die Fuchsöffnung zu eng, so kommt die Flamme wieder zu sehr mit dem Erze in Berührung, und es folgt daraus der Uebelstand, dass die atmosphärische Luft, selbst wenn sie in derselben Menge in den Röstraum tritt, wie bei einem höher liegenden Gewölbe, zu wenig Sauerstoff zur Oxydation der im Erze etc. befindlichen Schwefel- und Arsen-Metalle abgiebt; die Röstung wird dadurch nicht allein verzögert, sondern das Resultat der Röstung fällt auch nicht nach Wunsch aus. Stehen dagegen alle Theile des Röstofens in richtigen Verhältnissen zu einander, und ist nach der Beschaffenheit des Brennmaterials, bei einer gegebenen Grösse der Heerdfläche und derjenigen Oeffnungen, durch welche atmosphärische Luft direct in den Röstraum tritt, die Grösse der Rostfläche bestimmt worden, so lässt sich auch die Röstung bei einem möglichst geringen Aufwand an Brennmaterial (sobald dasselbe überhaupt sich zu Flammenfeuerungen eignet) dem Zwecke entsprechend ausführen.

In allen diesen Fällen bestehen aber die aus dem Röstraume durch die Esse in die Atmosphäre abziehenden Gase grösstentheils aus unzersetzter atmosphärischer Luft, weil die Umstände nicht von der Art sind, unter welchen es möglich ist, der in den Ofen einströmenden Luft ihren Sauerstoffgehalt in grösserer Menge zu entziehen, als es wirklich geschieht; denn es giebt nur derjenige Theil derselben seinen Sauerstoff ab, welcher mit solchen Körpern in unmittelbare Berührung kommt, die in glühendem, oder bis zu einem gewissen Grade erhitzten, Zustande geneigt sind, Sauerstoff aufzunehmen. Es verhält sich hier ganz ähnlich wie bei der Verbrennung derjenigen brennbaren Gasarten, die sich nach dem Anzünden eines gewöhnlichen Kerzenlichtes entwickeln, wo von allen Seiten atmosphärische Luft zu-

strömt, und doch nur derjenige Theil derselben seinen Sauerstoff abgiebt, welcher unmittelbar mit dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff der aufsteigenden heissen Gase in unmittelbare Berührung kommt.

Wird an der Stelle eines festen, flammegebenden Brennmaterials ein gasförmiges, z. B. ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas (incl. des Stickstoffgases der atmosphärischen Luft) angewendet (S. 28), so tritt, wenn die Verbrennungsluft heiss genug und in richtigem Verhältnisse mit der aus dem Generator tretenden Gasmenge im Verbrennungsraume zusammentrifft, eine weniger extensive Flamme in den Röstraum, als bei einer gewöhnlichen Rostfeuerung, weil bereits mehr atmosphärische Luft zur Verbrennung des Kohlenstoffs absorbirt worden ist. Die mit der sichtbaren Flamme zugleich eintretenden gasförmigen Verbrennungsproducte sind daher nicht allein in grösserer Menge vorhanden, sondern sie sind auch heisser.

Da man nun deshalb weniger Luft unmittelbar durch die Arbeitsöffnung in den Röstraum treten zu lassen braucht, um denselben Zweck zu erreichen, wie bei einem Flammofen mit gewöhnlicher Rostfeuerung, so kann auch das Gewölbe etwas niedriger sein.

In Bezug auf die Menge von Sauerstoff, welche von der in den Ofen tretenden atmosphärischen Luft absorbirt wird, gilt hier im Allgemeinen dasselbe, was bereits bei jenen Oefen, die mit festem flammegebenden Brennmaterial geheizt werden, gesagt worden ist.

Flammöfen, welche in Bezug auf beste Benutzung des Brennmaterials zweckentsprechend construirt sind, sie mögen nun mit festem oder gasförmigem Brennmaterial geheizt werden, eignen sich zu allen solchen Röstungen, bei welchen fühlbare Metallverluste durch Verflüchtigung nicht zu befürchten sind, oder wenn die condensirbaren, flüchtig werdenden Substanzen, trotz der heissen gasförmigen Verbrennungsproducte und eines ziemlich lebhaften Luftzuges im Ofen, in besonderen Condensatoren wieder aufgefangen werden können. Bei solchen Röstungen aber, wo in gewissen Perioden die Temperatur verändert werden muss, eignen sich indessen wieder diejenigen Flammöfen am besten, welche mit einer gewöhnlichen Rostfeuerung für feste, mit Flamme verbrennende Brennmaterialien versehen sind.

Ausser der Bedingung, dass während der Röstung von Schwefel- und Arsen-Metallen in Flammöfen, die zur Oxydation erforderliche Menge von atmosphärischer Luft in den Röstraum geleitet werden muss, ist auch noch die Bedingung zu erfüllen, dass die einzelnen, neben- und übereinander liegenden Theile des abzuröstenden Erzes oder Productes in gewissen Fällen, während die Oxydation erfolgt, in ihrer Lage mehr oder weniger verändert werden müssen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, wie die zu röstende Substanz in Bezug auf ihre chemische Beschaffenheit sich beim Erhitzen unter Zutritt von atmosphärischer Luft verhält, und ob die Erhitzung derselben in einem gewöhnlichen Flamm-Röstofen direct durch die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials oder in einem muffelförmigen Röstofen von dessen Sohle aus erfolgen soll. Es ist bekannt, dass manche Erze und Producte, die in ihrer Mischung leicht schmelzbare Schwefelmetalle enthalten, oder Erze, die mit dergleichen Schwefelmetallen gemengt sind, beim Erhitzen unter Zutritt von atmosphärischer Luft leicht sintern, wenn die einzelnen Theile derselben in ihrer Lage nicht verändert werden, wie z. B. Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelkupfer etc., während andere wieder weniger dazu geneigt sind, wie namentlich Schwefeleisen und Schwefelzink. Geschieht die Erhitzung zur Röstung direct durch die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, so hat man es ganz in seiner Gewalt, die Temperatur bis zu dem Grade zu erhöhen, welcher als der geeignetste für die betreffende Substanz zu betrachten ist. Hat man es nun mit einem Erze oder Producte zu thun, welches zum Sintern geneigt ist, so rührt man mit Hilfe des Röstkrähles, S. 37 Fig. 7, I., die an der Oberfläche heiss gewordenen Theile unter die kälteren, verbreitet dadurch die Hitze allmälig in der ganzen Röstpost, bringt später die an der Feuerseite zunächst gelegene Partie derselben mit Hilfe der Röstschaufel an die Fuchsseite und umgekehrt die an der Fuchsseite gelegene Partie an die Feuerseite, und erhält so die ganze Röstpost in einer Temperatur, wie sie dem Zwecke entspricht und wie sie für die Substanz geeignet ist. Geschieht dagegen die Erhitzung von der Sohle des Röstofens aus, so kommt es oft vor, dass, wenn die Temperatur nur einigermaassen zu hoch ist, die der Sohle zunächst liegenden

Theile des Erzes oder Productes sintern, und in diesem Zustande sich zum Theil auf derselben so fest auflegen, als wären sie aufgeschmolzen. Obgleich man diesen Uebelstand dadurch grösstentheils vermeiden kann, dass man die einzelnen Theile der Röstpost mit Hilfe des Röstkrähles und der Krücke öfters in ihrer Lage verändert, so stellt sich dabei doch wieder ein anderer und zwar der Uebelstand ein, dass die in heissem Zustande an die Oberfläche kommenden Theile durch die hinzutretende kalte atmosphärische Luft zu sehr abgekühlt werden, und in Folge davon die Oxydation der Schwefelmetalle und mithin die Röstung sehr unregelmässig und in den meisten Fällen unter Bildung vieler fester, grösserer und kleinerer Klümper erfolgt, welche letztere unaufgeschlossene Erztheile zuweilen in grosser Menge enthalten. Es geht also hieraus hervor, dass für Erze und Producte, die geneigt sind bei ihrer Röstung leicht zu sintern, sich ein gewöhnlicher Flamm-Röstofen besser eignet, als ein Muffelofen, und dass eine öftere Veränderung der einzelnen Theile in ihrer Lage, namentlich in der ersteren Zeit der Röstung, wo die Oxydation am lebhaftesten stattfindet, durch den Röstkrähl unbedingt nöthig ist.

Besteht dagegen das zu röstende Erz oder Product aus solchen Schwefel- und Arsen-Metallen, welche nicht geneigt sind, leicht zu sintern, so kann eben so gut ein Muffelofen als ein gewöhnlicher Flamm-Röstofen angewendet werden, sobald in ersterem die nöthige Hitze hervorzubringen ist. Auch ist es nicht nöthig (wenn es nicht besondere Rücksichten oder Umstände gebieten, die wir später kennen lernen werden), dass die einzelnen Theile der in der Röstung begriffenen Substanz in ihrer Lage so oft verändert werden, als jene, die leicht sintern; ja es wäre bei Schwefelmetallen, die sich nur bei ziemlich hoher Temperatur rösten lassen, wie z. B. Zinkblende, sogar unrecht, wenn es geschehen würde, weil, wenn die Oxydation einmal eingeleitet ist, dieselbe leicht verzögert werden könnte, vorzüglich wenn die Röstung in einem Muffelofen geschieht. Eine besondere Vorschrift lässt sich indessen gar nicht geben, die Erfahrung ist auch hier, wie bei vielen anderen Prozessen, bei denen auf die praktische Ausführung ein grosses Gewicht gelegt werden muss, als die beste Lehrmeisterin zu betrachten.

II. Beispiele aus der Erfahrung über die Bildung von schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyden, wenn Schwefelmetalle oder Schwefelarsen- und Arsen-Metalle geröstet werden.

Einige Beispiele aus der Erfahrung werden näher nachweisen, dass die aus Schwefelmetallen, oder aus Schwefelarsen- und Arsen-Metallen bestehenden Erze und Hüttenproducte, wenn sie entweder in grösseren Quantitäten in einem, nach den oben angedeuteten Principien erbaueten Flammofen mit horizontalem Heerde, oder in kleinen Mengen auf Thonscherben in einer Muffel, bei hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft und bei möglichst niedriger Temperatur geröstet werden, stets das Bestreben zeigen, sich, je nach ihrer chemischen Beschaffenheit, in schwefelsaure, arsensaure oder antimonsaure Metalloxyde umzuändern, und dass von den sich bildenden schwefelsauren Metalloxyden die meisten bei eintretender höherer Temperatur sich wieder mehr oder weniger vollkommen zerlegen und, in dem Maasse, als dies geschieht, in freie Oxyde übergehen.

A. Beispiele über das Verhalten verschiedener Erze und Hüttenproducte, wenn sie in fein zertheiltem Zustande in einem Flammofen oder im Kleinen in der Muffel geröstet werden.

1) Schwefelkies (Eisenkies), $Fe\,S^2$, in fein zertheiltem Zustande bei hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft einer Temperatur ausgesetzt, die hoch genug ist, um Schwefel zu entzünden, erglühet an der Oberfläche von einer Stelle aus sehr bald so stark, dass einzelne Theile sogar mit Lichtentwickelung verbrennen. Das Erglühen verbreitet sich ziemlich rasch in der ganzen Masse und in Folge der Oxydation des Schwefels und des Eisens wird da, wo die atmosphärische Luft mit ihrem ganzen Sauerstoffgehalte Zutritt hat, so viel Wärme frei, dass dieselbe hinreicht, beinahe die Hälfte des Schwefels derjenigen Kiestheile dampfförmig auszutreiben, welche nicht direct

von noch unzersetzter atmosphärischer Luft getroffen werden.[1]) Wird die schwach glühende Erzmasse durch Umrühren in ihrer Lage ununterbrochen verändert, und zwar so, dass fast alle Theile derselben mit atmosphärischer Luft nach und nach in Berührung kommen, so ist sogar nach kurzer Zeit eine weitere Erhöhung der Temperatur und, in Folge einer Gas- und Dampfentwickelung, so wie einer Veränderung des Aggregatzustandes, eine Vergrösserung des Volumens — eine Auflockerung — der ganzen Masse wahrzunehmen; wobei dieselbe, wenn die Röstung in einem Flammofen geschieht, selbst bei der langsamsten Bewegung des Röstgezähes (der Krücke, des Krähles, der Schaufel), diesem nach allen Seiten ausweicht. Der Schwefel derjenigen Kiestheile, welche unmittelbar von atmosphärischer Luft getroffen werden, verbrennt sehr rasch zu schwefliger Säure, die gasförmig frei wird; und derjenige Schwefel, welcher in Folge der bei der Oxydation frei werdenden Wärme dampfförmig aus der Erzmasse entweicht, verbrennt entweder über derselben ebenfalls zu schwefliger Säure, sobald die Temperatur hoch genug ist und es daselbst nicht an atmosphärischer Luft mangelt, oder er geht, wenn es an Hitze fehlt, zum Theil dampfförmig fort. In dem Maasse, als die Oxydation des Schwefels und des Eisens zu Ende geht, nimmt aber auch die Temperatur und der Lockerheitszustand des Erzes ab, so dass endlich alle Glühhitze verschwindet, und die geröstete Masse, sobald sie keine

1) Wenn man sich von der bei der Oxydation irgend eines leicht oxydirbaren Metalles frei werdenden Wärme überzeugen will, so darf man nur metallisches Antimon oder Arsen wählen. Erhitzt man von Ersterem ein Stückchen von der Grösse einer Linse oder einer kleinen Erbse auf Kohle mit Hilfe der Löthrohrflamme bis zum Schmelzen, und hierauf noch so stark, bis das flüssige Metall roth glühet und stark dampft, unterbricht dann das Erhitzen und stellt die Kohle mit der flüssigen Metallkugel ruhig hin, so erhält sich letztere eine ziemlich lange Zeit in glühendem Flusse und entwickelt dabei einen dicken weissen Rauch von antimoniger Säure (Antimonoxyd), welcher sich zum Theil auf der Kohle und zuletzt um die Kugel herum in weissen perlmutterglänzenden Krystallnadeln anlegt. Dieses Phänomen gründet sich darauf, dass die flüssige Metallkugel Sauerstoff aus der hinzutretenden atmosphärischen Luft absorbirt, sich antimonige Säure bildet, und dabei so viel Wärme frei wird, als nöthig ist, um das leicht schmelzbare Antimon längere Zeit, und zwar so lange in rothglühendem Flusse zu erhalten, als es noch nicht mit Krystallen von antimoniger Säure bedeckt ist. — Metallisches Arsen auf Kohle bis nahe zum Glühen erhitzt, verwandelt sich dann von selbst vollständig in arsenige Säure, die theils dampfförmig aufsteigt, theils sich auf der Kohle absetzt.

Erhitzung durch brennendes Brennmaterial weiter erleidet, fast schwarz wird, beim völligen Erkalten aber eine hellrothe Farbe annimmt. Das Product einer solchen Röstung besteht aus freiem Eisenoxyd und einer geringen Menge von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd: denn es befinden sich oft nur 0,4 bis 0,5 Procent Schwefelsäure darin, die, wenn man sich dieselbe mit gleichen Atomen von Eisenoxyd verbunden denkt, 1,3 bis 1,6 Procent einfach schwefelsaurem Eisenoxyd entsprechen würden. Findet eine nochmalige Erhitzung durch brennendes Brennmaterial bis zum Glühen statt, so schwillt die geröstete Masse wieder etwas auf, wird locker oder — wie sich der Röster auszudrücken pflegt — wollig, und verwandelt sich, da Eisenoxyd eine schwache Base für Schwefelsäure ist, unter Ausscheidung von Schwefelsäure in Dampfform, welche das eben erwähnte Aufschwellen verursacht, in fast freies Eisenoxyd. Wird die Röstung bei Flammfeuer bewirkt, welches russige Theile oder unverbrannte, reducirend wirkende Gase auf das bereits gebildete, aber schwach glühende Eisenoxyd führt, so ändert sich ein Theil desselben leicht in Oxyd-Oxydul um, welches nach dem Erkalten eine fast schwarze Farbe besitzt und dem Magnete folgt; und diese Umänderung ist um so bedeutender, je geringer die Menge von Luft ist, die direct in den Röstraum zwischen die Flamme und das bereits gebildete Eisenoxyd eindringt.

2) Magnetkies, $6\,Fe\,S, Fe\,S^2$ oder $5\,Fe\,S, Fe^2\,S^3$, in fein zertheiltem Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft einer angehenden dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, erglühet allmälig, entwickelt schweflige Säure und verwandelt sich, vorzüglich wenn seine Lage öfters durch Aufrühren verändert wird, in lockeres Eisenoxyd, welches nach der Abkühlung eine rothe Farbe zeigt, aber ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul sowie schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt enthält. Wird dieses rothe Röstproduct weiter, und zwar bis zum mässigen Rothglühen erhitzt, so oxydirt sich das an Schwefelsäure gebundene Eisenoxydul auf Kosten der Schwefelsäure zu Oxyd und es bildet sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, freies Eisenoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd, welches letztere mit dem bereits vorhandenen nur einige Procente ausmacht, und bei fortdauernder Rothglühhitze endlich, unter Abgabe seiner Schwefelsäure, in fast freies Eisenoxyd übergeht. War dabei

die untere Schicht der gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, frei von noch unverbrannten und daher reducirend wirkenden Theilen, so nimmt das Röstproduct unter der Abkühlung seine rothe Farbe wieder an; im Gegentheil bleibt es mehr oder weniger dunkel gefärbt, und folgt, da es Oxyd-Oxydul enthält, dem Magnete.

3) Rohstein. Dieses Hüttenproduct besteht hauptsächlich aus Fe^2 S, Fe S in öfters etwas abweichenden Verhältnissen, und zwar so, dass entweder das Fe^2 S gegen das Fe S in überwiegender Menge vorhanden ist, oder — was jedoch seltener vorkommt — dass das umgekehrte Verhältniss eintritt. In ersterem Falle kann man sich den Rohstein zusammengesetzt denken aus: x (Fe^2 S, Fe S) + (m Fe^2 S, Fe S), und in letzterem Falle aus: x (Fe^2 S, Fe S) + (Fe^2 S, n Fe S); wobei jedoch zuweilen ein geringer Theil des Halb- und Einfach-Schwefeleisens durch andere Schwefelmetalle, namentlich durch Halb-Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelzink, Schwefelmangan und Schwefelsilber, vertreten ist; auch enthält der Rohstein öfters mechanisch eingemengte Schlackentheile, die bei einem schwefelzinkreichen und daher strengflüssigen Flammofen-Rohstein bis zu 20 Procent steigen können. Werden Erze, die vorzugsweise aus Schwefelkies bestehen, zum Theil in rohem, zum Theil in geröstetem Zustande unter einer Decke von Schlacken in einem Flammofen auf Rohstein verschmolzen, so reducirt sich das in dem gerösteten Theile vorhandene Eisenoxyd auf Kosten des aus dem rohen Theile dampfförmig entweichenden Schwefels zu Eisenoxydul, und verbindet sich als solches bei Gegenwart von erdigen Gemengtheilen zu Schlacke, die sich später mit der als Decke dienenden Schlacke vereiniget.[1] Geschieht dagegen die Verschlackung, wenn es an erdigen Beimengungen, namentlich an Quarz, mangelt, zu unvollkommen, so kann leicht ein Theil des Eisenoxyduls in den sich bildenden Rohstein mit übergehen; dabei kann sich ein Oxysulfuret von m Fe^2 S + Fe O bilden und es kann ein Rohstein entstehen, der sich zusammen-

---

1) Wird ein Theil des Eisenoxydes nur zu Oxyd-Oxydul reducirt, so scheidet sich dasselbe, wenn es in merklicher Menge vorhanden ist, und die Schlacke in grösseren Massen langsam erkaltet, krystallinisch und in Drusenräumen zuweilen in nadelkopfgrossen, vollständig ausgebildeten, stark glänzenden Octaëdern aus.

gesetzt betrachten lässt, aus: m $Fe^2 S$ + n Fe (S, O). Waren die Erze nicht frei von anderen Metallen, die ebenfalls geneigt sind, sich als Schwefelmetalle auszuscheiden, so gehen dieselben in die bezeichnete Verbindung mit über.

Der Rohstein verhält sich in Pulverform bei der Röstung ähnlich wie Magnetkies. Geschieht die Röstung desselben bei niedriger Temperatur und mit der nöthigen Vorsicht, so bildet sich im Anfange, neben freiem Eisenoxyd, ziemlich viel schwefelsaures Eisenoxydul, welches aber später bei Einwirkung einer etwas stärkeren Hitze, eben so wie das aus Magnetkies gebildete, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in einfach schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, und bei einem Gehalte von circa 7 Procent Schwefelsäure, etwa 21 Procent beträgt.

4) Kupferkies, $Cu^2 S, Fe^2 S^3$, verhält sich bei der Röstung ähnlich wie Magnetkies, nur dass sich neben freiem und wenig schwefelsaurem Eisenoxyd, auch freies und schwefelsaures Kupferoxyd bildet. Wird nämlich Kupferkies in gepochtem Zustande bei ganz dunkler Rothglühhitze und öfterem Umrühren so lange unter Zutritt von atmosphärischer Luft geröstet, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, so ändert er sich dabei in ein lockeres Pulver um, welches unter der Abkühlung eine dunkelrothe Farbe annimmt. Dieses Pulver besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd, Kupferoxydul und Kupferoxyd, enthält aber schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd beigemengt, und zwar letzteres in merklicher Menge. Wird dieses Röstproduct bei Zutritt von atmosphärischer Luft einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt, so wird das schwefelsaure Eisenoxydul (wie beim Schwefel- und Magnetkies) in einfach schwefelsaures Eisenoxyd umgeändert, und man findet dann, ausser freiem Eisenoxyd und Kupferoxyd, nur schwefelsaures Kupferoxyd und wenig schwefelsaures Eisenoxyd mit reichlich 20 Procent Schwefelsäure. Bei noch stärkerer Hitze werden auch diese schwefelsauren Oxyde zerstört, indem die Schwefelsäure theils sich in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, theils auch unverändert entweicht, so dass endlich fast nur freie Oxyde des Eisens und Kupfers zurückbleiben.

5) Kupferstein. Dieses Hüttenproduct besteht bei einem hohen Kupfergehalte der Hauptsache nach aus m $Cu^2 S$, Fe S, bei einem mittleren Kupfergehalte aus $Cu^2 S$, Fe S und bei

einem geringeren Kupfergehalte aus m ($Cu^2 S$, $Fe^2 S$) + Fe S, oder in letzterem Falle aus: Kupferstein von m $Cu^2 S$, Fe S mit Rohstein von $Fe^2 S$, Fe S in unbestimmten Verhältnissen; so dass ein an Kupfer sehr armer Kupferstein sogar der Zusammensetzung ($Cu^2 S$, $Fe^2 S$) + Fe S entsprechen kann. Bisweilen enthält der Kupferstein noch andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefelblei, Schwefelzink, Schwefelmangan und Schwefelsilber, die dann als vicarirende Bestandtheile auftreten; auch ist er nicht immer frei von einer Beimischung an Schwefelantimon und Schwefelarsen, welche Schwefelmetalle an Halb-Schwefelkupfer etc. gebunden in die Hauptmischung mit übergehen.

Wird Kupferstein in fein gepochtem Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft einer angehenden dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, so erglühet er, in Folge einer eintretenden Oxydation seiner Bestandtheile, ziemlich leicht, verwandelt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure anfangs zum Theil in Kupferoxydul, Eisenoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul, hierauf aber, wenn die Schwefelmetalltheile unter fortwährender Veränderung in ihrer Lage grösstentheils oxydirt sind, und bei zunehmender Temperatur eine Zerlegung des schwefelsauren Eisenoxyduls stattfindet, in freies Kupferoxyd und Eisenoxyd, sowie in schwefelsaures Kupfer- und Eisenoxyd mit circa 18 Procent Schwefelsäure; bei fortgesetzter Röstung und öfterer Veränderung der Lage der einzelnen Theile des Röstproductes werden endlich auch die schwefelsauren Metalloxyde des Kupfers und Eisens, jedoch ersteres nur bei sehr starker Rothglühhitze, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Schwefelsäure, welche letztere sich in Gestalt eines weissen Dampfes zu erkennen giebt, in freie Oxyde umgeändert.

6) Bleiglanz, Pb S, in fein gepochtem Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft bis zum angehenden dunkeln Rothglühen erhitzt, erglühet in Folge einer eintretenden Oxydation seiner Bestandtheile von selbst, entwickelt schweflige Säure, und verwandelt sich bei fortdauernder schwacher Rothglühhitze langsam in freies und schwefelsaures Bleioxyd. Eine höhere Temperatur, die jedoch noch nicht so hoch ist, dass eine Sinterung oder Schmelzung des freien Bleioxydes eintreten könnte, bringt weiter keine Veränderung hervor, weil das während der Röstung entstandene schwefelsaure Bleioxyd dabei

nicht zerlegt und nicht in freies Bleioxyd umgeändert werden kann. Da das Verhältniss zwischen dem freien und dem schwefelsauren Bleioxyde verschieden ausfällt, wenn der Bleiglanz noch andere Schwefelmetalle beigemengt enthält, als wenn er frei davon ist, so soll später das Speciellere hierüber bei den Beispielen zur Erklärung des chemischen Vorganges bei der Röstung der Schwefelmetalle mitgetheilt werden.

7) Wismuthglanz, $Bi^2 S^3$, in fein zertheiltem Zustande auf einem Thonscherben in der Muffel bei Zutritt von atmosphärischer Luft bis nahe zum angehenden Glühen erhitzt, glühet von selbst schwach auf, entwickelt schweflige Säure und verwandelt sich ziemlich rasch, ohne zu sintern, in ein ganz hellgraues Pulver, welches aus einfach-schwefelsaurem Wismuthoxyd und freiem Wismuthoxyd besteht. — Ist der Wismuthglanz nicht rein von beigemengtem Kupferkies, so erscheint das Röstproduct nach der Abkühlung dunkel gelblich grün. — Wird das hellgraue Pulver in einer Glasröhre bis zum starken Rothglühen erhitzt, so schmilzt es unter Abgabe von ein wenig Schwefelsäure, zu einer hell bräunlichgrauen, an den Kanten durchscheinenden Masse.

8) Zinkblende, gelbe und braune, $Zn S$, sowie schwarze, $Fe S + 3 Zn S$, lässt sich unter allen natürlich vorkommenden Schwefelmetallen, die einer hüttenmännischen Behandlung im Feuer unterworfen werden, am schwierigsten rösten; sie bedarf, selbst in Form eines ziemlich feinen Pulvers, schon im Anfange und bis zu ihrer vollständigen Oxydation eine ununterbrochene mässige Rothglühhitze und ziemlich starken Luftzug. Es bildet sich dabei, unter Entwickelung von schwefliger Säure, freies Zinkoxyd und mehr oder weniger schwefelsaures Zinkoxyd (neutrales und basisches). Enthält die Zinkblende Schwefeleisen, und zwar entweder als wesentlichen Bestandtheil, wie namentlich die schwarze Zinkblende, oder auch als unwesentlichen Bestandtheil, so verwandelt sich dasselbe dabei in freies Eisenoxyd. Wird während der Röstung die Temperatur ziemlich hoch erhalten, so bildet sich nur wenig neutrales schwefelsaures Zinkoxyd, auch wird das bei niedrigerer Temperatur sich in reichlicher Menge bildende neutrale schwefelsaure Zinkoxyd in höherer Temperatur zum grössten Theil, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Sauerstoff und wasserfreier Schwefelsäure,

in basisch schwefelsaures Zinkoxyd zerlegt, dieses aber nur erst bei Weissglühhitze in freies Zinkoxyd umgeändert. Enthält die Zinkblende Schwefelkadmium, so verhält sich dieses ganz ähnlich wie Schwefelzink.

9) Schwefelmangan, welches als Mn S^2 oder Mn S einen Nebenbestandtheil der meisten kiesigen Erze und mancher aus verschiedenen Schwefelmetallen bestehenden Hüttenproducte ausmacht, verwandelt sich bei mässigem Rothglühen, unter Zutritt von atmosphärischer Luft, grösstentheils in schwefelsaures Manganoxydul und etwas Manganoxyd-Oxydul. Anhaltende Rothglühhitze bringt keine Veränderung weiter hervor; bei heftigem Glühen entwickelt das gebildete schwefelsaure Manganoxydul aber schweflige Säure, Sauerstoff und wasserfreie Schwefelsäure, und geht dabei ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul über.

10) Molybdänglanz, Mo S^2, bei Zutritt von atmosphärischer Luft bis zum Rothglühen erhitzt, und hierauf in ganz schwacher Glühhitze erhalten, verwandelt sich in schweflige Säure, die gasförmig entweicht, und in Molybdänsäure, die, wenn die Temperatur noch nicht so hoch ist, bei welcher die genannte Säure schmilzt, in nadelförmigen Krystallen zurückbleibt. Diese Krystalle besitzen, so lange sie heiss sind, eine gelbe Farbe, werden aber unter der Abkühlung weiss; die einzelnen Krystalle sind durchsichtig. Bei zu starker Hitze — wozu nur Rothglühhitze nöthig ist, — schmilzt die gebildete Molybdänsäure zu einer braungelben Flüssigkeit und verflüchtiget sich hierauf mehr oder weniger vollständig als weisser Rauch. Da die Molybdänsäure sehr leicht einen Theil ihres Sauerstoffs an reducirend wirkende Gase und Dämpfe abgiebt, so bleibt bei der Röstung, wenn die Temperatur nur einigermaassen zu hoch ist und brennbare Gase auf die Substanz einwirken, hauptsächlich nur Oxyd von braunrother Farbe zurück, welches nicht flüchtig ist.

11) Glaserz, Ag S, in Form von Feilspänen, oder künstlich dargestelltes Schwefelsilber in Pulvergestalt, auf einem Thonscherben in der offnen Muffel einer so schwachen Glühhitze ausgesetzt, bei welcher weder eine Sinterung noch weit weniger eine Schmelzung eintreten kann, verwandelt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in metallisches Silber, welches kleine zusammenhängende Theile bildet, ein mattes weisses Ansehen besitzt, sich im Achatmörser etwas weiter zerreiben lässt,

und dabei Metallglanz annimmt. Ist Schwefelsilber in geringer Menge mit andern und zwar mit solchen Schwefelmetallen verbunden, welche die Eigenschaft haben, bei der Röstung in Flammöfen schwefelsaure Metalloxyde zu bilden, die erst bei höherer Temperatur zerlegt werden, und zwar so, dass ein Theil der Schwefelsäure unzersetzt frei wird, wie z. B. aus schwefelsaurem Kupfer- und Zinkoxyd, so scheint diese auf vorher metallisch frei gewordenes Silber einzuwirken und dasselbe in schwefelsaures Silberoxyd umzuändern. (Hierüber später mehr.)

12) Arsenkies, $Fe S^2 + Fe As$, in gepochtem Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft einer angehenden dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, entwickelt, noch ehe er zum Glühen kommt, Dämpfe von Schwefelarsen, bei eintretendem Glühen aber, welches in Folge der beginnenden Oxydation seiner Bestandtheile ziemlich rasch vorwärts schreitet, schweflige und arsenige Säure; wird die in der Röstung begriffene Masse durch Aufrühren in ihrer Lage verändert, so geräth sie in ein lebhaftes Glühen, nimmt an Volumen zu und verwandelt sich, wie es scheint, in Eisenoxyd, welches unter der Abkühlung eine rothe Farbe annimmt. Wird dieses Röstproduct indessen auf chemischem Wege näher untersucht, so finden sich noch geringe Mengen von schwefelsaurem und arsensaurem Eisenoxyd darin, von welchen Beimengungen nur das schwefelsaure Eisenoxyd bei höherer Temperatur (s. Schwefelkies und Magnetkies) in freies Eisenoxyd umgewandelt werden kann, während das arsensaure Eisenoxyd dabei unverändert bleibt.

12) Arseneisen, $Fe^4 As^3$ und $Fe As$, in gepülvertem Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft einer angehenden dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, stösst sehr bald Dämpfe von Arsen aus, erglühet dann allmälig, lockert sich auf, entwickelt dabei viel arsenige Säure und gewöhnlich auch, in Folge einer Beimengung von Arsenkies, etwas schweflige Säure. Hat die Entwickelung von arseniger Säure aufgehört, und man lässt die geröstete Masse erkalten, so nimmt sie eine dunkelrothe Farbe an, und besteht aus Eisenoxyd, dem eine merkliche Menge von arsensaurem Eisenoxyd beigemengt ist.

14) Rothnickelkies (Kupfernickel), $Ni^2 As$, in gepülvertem Zustande auf einem Thonscherben in der offnen Muffel einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, verwandelt sich, unter

Ausscheidung von arseniger Säure und Arsensuboxyd, in ein voluminöses zartes Pulver von basisch arsensaurem Nickeloxydul, welches unter der Abkühlung eine gelblichgrüne Farbe annimmt.

15) Speiskobalt (Co, Ni) As, in gepülvertem Zustande auf einem Thonscherben in der offnen Muffel einer angehenden Rothglühhitze ausgesetzt, verwandelt sich, unter starker Entwickelung von arseniger Säure und Arsensuboxyd, ohne merkliche Volumvergrösserung in basisch arsensaures Kobalt- und Nickeloxydul, welches Gemenge unter der Abkühlung, je nachdem der Gehalt an Nickel gering oder bedeutend ist, eine röthliche bis gelblichgrüne Farbe annimmt.

16) Bleiglanz und metallisches Arsen zu gleichen Theilen (an der Stelle eines Gemenges von Bleiglanz und Arsenkies, wie es zuweilen im Grossen zur Verarbeitung gelangt), in gepülvertem und gemengtem Zustande auf einem Thonscherben in der offnen Muffel einer angehenden dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, entwickelt schweflige und arsenige Säure, sowie nicht wenig Arsensuboxyd, und verwandelt sich in eine fast schwarz erscheinende, zusammenhängende Masse, die leicht zu Pulver zerdrückt werden kann. Diese Masse nimmt unter der Abkühlung eine dunkelgelblichgraue Farbe an, und besteht aus arsensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd. Wird ein kleiner Theil von dieser pulverförmigen Masse in eine an beiden Enden offne Glasröhre gelegt und mit Hilfe der Löthrohrflamme bis zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie, erscheint dabei an den Kanten dunkelgelb, wird aber unter der Abkühlung opalartig und durchscheinend.

17) Lichtes Rothgiltigerz (arsenische Silberblende), 3 Ag S, As S^3, in fein gepülvertem Zustande auf einem Thonscherben in der offnen Muffel nach und nach bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und von Zeit zu Zeit umgerührt, verwandelt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, arseniger Säure und Arsensuboxyd in eine ziemlich lockere, zum Theil aber körnige Masse, die unter der Abkühlung braun wird und kleine, grösstentheils haarförmig ausgeschiedne metallische Silbertheile eingemengt enthält. Das braune Pulver bleibt bei stärkerem Erhitzen unveränderlich und besteht der Hauptsache nach aus arsensaurem Silberoxyd. Reibt man dagegen das Erz während der

Röstung von Zeit zu Zeit in einem eisernen Mörser auf, so dass die vielleicht hie und da gesinterten Theile unter die bereits zum Theil abgerösteten Theile möglichst gut vertheilt werden, so findet eine Ausscheidung von metallischem Silber nicht statt, sondern es verwandelt sich alles Silber in arsensaures Silberoxyd, welches bei etwas höherer Temperatur sich auch nicht zu verändern scheint.

18) Dunkles Rothgiltigerz (antimonische Silberblende), $3\,AgS$, SbS^3, in fein zertheiltem Zustande auf einem Thonscherben in der offnen Muffel nach und nach bis zum anfangenden Glühen erhitzt, und öfters umgerührt, verwandelt sich, unter Entwickelung von schwefliger und antimoniger Säure (Antimonoxyd), in eine ziemlich stark gesinterte Masse, die unter der Abkühlung dunkelbräunlichgrau wird und kleine, grösstentheils haarförmig ausgeschiedne metallische Silbertheile eingemengt enthält. Wird ein kleiner Theil dieser Masse in einem Achatmörser aufgerieben und in einer an beiden Enden offnen Glasröhre über einer einfachen Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt, so entwickelt sie noch ein wenig schweflige und antimonige Säure, nimmt dann unter der Abkühlung eine hell bräunlichgraue Farbe an, und scheint aus einem Gemenge von antimonsaurem Silberoxyd, wenig schwefelsaurem Silberoxyd und metallischem Silber zu bestehen. Wird dagegen während der Röstung das Erz öfters in einem eisernen Mörser aufgerieben, so ändert sich dasselbe endlich in ein, nach der Abkühlung hell bräunlich bis gelblichgrau erscheinendes Pulver um, welches frei von metallischem Silber ist, und sich in mässiger Rothglühhitze unveränderlich zeigt, bei hoher Temperatur aber in metallisches Silber übergehet, während antimonige Säure (Antimonoxyd) dampfförmig frei wird.

19) Fahlerz, $4\,(Cu^2S, FeS, ZnS)$, SbS^3, in fein zertheiltem Zustande auf einem Thonscherben in der schwach glühenden Muffel bei Zutritt von atmosphärischer Luft erhitzt, entwickelt, noch ehe es zum Glühen kommt, schweflige und antimonige Säure (Antimonoxyd); sowie die Oxydation der einzelnen Bestandtheile aber zunimmt, erglühet es von selbst und zeigt, unter lebhafter Entwickelung von schwefliger und antimoniger Säure, starke Neigung zum Sintern. Wird das theilweise gesinterte Erz in einem eisernen Mörser aufgerieben und

von Neuem erhitzt, so zeigen sich nur auf kurze Zeit noch Dämpfe von antimoniger Säure, der Geruch nach schwefliger Säure bleibt aber stark. Bei fortgesetzter Röstung und nach einem ein- bis zweimaligen Aufreiben im Mörser verliert sich die Neigung zum Sintern, auch verschwindet der Geruch nach schwefliger Säure, und das geröstete Erz nimmt unter der Abkühlung eine ganz dunkel gelblichgrüne Farbe an. Behandelt man das geröstete Erz mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme, so bekommt man eine grüne Auflösung, in welcher sich Kupferoxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Schwefelsäure nachweisen lassen, und es bleibt ein blass röthlichgelbes Pulver zurück, welches nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen eine hell gelblichbraune Farbe annimmt, ungefähr den dritten Theil von dem Gewichte des gerösteten Erzes ausmacht, aus Kupferoxyd und Antimonsäure besteht und demnach antimonsaures Kupferoxyd zu sein scheint.

20) Bleiglanz Pb S, und Antimonglanz Sb S^3, (an der Stelle eines antimonreichen Bleiglanzes) in fein zertheiltem Zustande und gut gemengt, auf einem Thonscherben in der offnen Muffel einer angehenden dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, entwickelt schweflige und antimonige Säure (Antimonoxyd), und verwandelt sich, ohne zu sintern, in eine gelblich graue Masse, die hauptsächlich aus antimonsaurem Bleioxyd zu bestehen scheint, bei der chemischen Untersuchung jedoch auch einen Gehalt von Schwefelsäure zu erkennen giebt. Wird ein kleiner Theil dieser Masse in einer an beiden Enden offnen Glasröhre mit Hilfe der Löthrohrflamme bis zum völligen Rothglühen erhitzt, so tritt eine unvollkommene Schmelzung ein, und es erscheinen dann die an den Kanten geschmolzenen Theile nach der Abkühlung orangegelb und undurchsichtig.

B. Beispiele über das Verhalten mancher Erze und Hüttenproducte, wenn sie in Form von Bruchstücken in freien Haufen oder Stadeln geröstet werden.

Eine Bildung von schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyden findet auch statt, wenn die Röstung der Erze und Hüttenproducte in Form von Bruchstücken in freien Haufen, in Stadeln oder in Schachtröstöfen, anstatt in

fein zertheiltem Zustande in einem Flammofen etc. vorgenommen wird. Erze und Hüttenproducte, die einer derartigen Röstung unterworfen werden, bestehen, wenn hier von einer Röstung der auf Roheisen zu verschmelzenden Eisenerze (Eisensteine) abgesehen wird, in der Regel entweder aus Verbindungen oder Gemengen verschiedener Schwefelmetalle, oder aus Verbindungen von Schwefel- und Arsen-Metallen, oder, was jedoch seltener der Fall ist, nur aus Verbindungen von Arsenmetallen. Es bilden sich dabei in den meisten Fällen (vorzüglich bei einem bedeutenden Gehalte an Schwefeleisen) hauptsächlich freie Metalloxyde, und neben diesen mehr oder weniger schwefelsaure, arsensaure und antimonsaure Metalloxyde; auch scheiden sich bisweilen unter gewissen Umständen einzelne Metalle regulinisch aus.

Neben freien Metalloxyden bilden sich vorwaltend folgende schwefelsaure Metalloxyde:

1) schwefelsaures Eisenoxydul, welches bei niedriger Temperatur entsteht, bei später eintretender höherer Temperatur aber zuerst in einfach schwefelsaures Eisenoxyd und dann entweder vollkommen, oder, wenn die Hitze nicht hoch genug ist, nur zum Theil in freies Eisenoxyd umgewandelt wird;

2) schwefelsaures Kupferoxyd, welches jedoch bei starker Rösthitze mehr oder weniger vollkommen in freies Kupferoxyd, oder unter gewissen Umständen, auf die später eingegangen werden soll, sogar in metallisches Kupfer umgeändert wird;

3) schwefelsaures Bleioxyd, welches, da es in höherer Temperatur bei Abwesenheit reducirend wirkender Stoffe unveränderlich ist, sich nach beendigter Röstung auch als solches auffinden lässt;

4) schwefelsaures Zinkoxyd, welches nur bei hoher Temperatur zum Theil in freies Zinkoxyd umgeändert wird, zum grössten Theil aber als basisch schwefelsaures Zinkoxyd zurückbleibt;

5) schwefelsaures Manganoxydul, welches, da es nur in sehr hoher Temperatur in Manganoxyd-Oxydul umgewandelt werden kann, grösstentheils unverändert zurückbleibt; und endlich

6) schwefelsaures Silberoxyd, welches sich jedoch nur in dem Falle zu bilden scheint, wenn schwefelsaure Metalloxyde

so zerlegt werden, dass der grösste Theil ihrer Schwefelsäure unzersetzt dampfförmig frei wird und direct auf vorher aus Schwefelsilber metallisch ausgeschiednes Silber einwirkt.

Von arsensauren Metalloxyden bilden sich neben freien Metalloxyden vorzugsweise folgende:

1) basisch arsensaures Nickel- und Kobaltoxydul, wenn Erze oder Hüttenproducte geröstet werden, die Arsenmetalle von Nickel und Kobalt enthalten, sowie

2) basisch arsensaures Eisenoxyd, wenn z. B. sehr eisenreiche Speisen geröstet werden.

Von antimonsauren Metalloxyden können sich neben freien Metalloxyden folgende bilden:

1) antimonsaures Bleioxyd, wenn die Substanz neben Schwefelblei auch Schwefelantimon enthält;

2) antimonsaures Kupferoxyd, wenn das kupferhaltige Erz oder Product Schwefelantimon enthält; und

3) antimonsaures Silberoxyd, wenn das Erz oder Product Schwefelantimon oder überhaupt Antimon in seiner Mischung hat.

Eine Ausscheidung von nicht flüchtigen Metallen in regulinischem Zustande, namentlich von Kupfer, findet in der Regel nur in solchen Fällen statt, wenn die Röstung in Form von Bruchstücken in Stadeln mehrere Male wiederholt wird, und eine gegenseitige Zerlegung freier Metalloxyde und Schwefelmetalle eintritt, wobei sich schweflige Säure bildet und das Metall aus dem Oxyde sowohl, als aus dem Schwefelmetalle frei wird. Auch scheidet sich bisweilen Silber metallisch aus; jedoch hauptsächlich nur in dem Falle, wenn die andern Schwefelmetalle, mit denen es als Schwefelsilber verbunden ist, auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen und frei von merklichen Mengen an Arsen und Antimon sind. Bilden sich aber zugleich schwefelsaure Metalloxyde, die bei höherer Temperatur zerlegt werden, so scheint die Schwefelsäure, wie beim Rösten fein zertheilter silberhaltiger Erze und Producte in Flammöfen (S. 89), ebenfalls auf das Silber einzuwirken und es in schwefelsaures Silberoxyd umzuändern. Quecksilber wird aus seiner Verbindung mit Schwefel, sobald der Schwefel entweder durch

den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in schweflige Säure umgeändert, oder durch einen näher verwandten Körper abgeschieden wird, unter allen Umständen metallisch frei, verwandelt sich aber in Dampf und verflüchtiget sich.

III. Gründe, auf welchen die Bildung von Schwefelsäure, Arsensäure und Antimonsäure, so wie von schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyden beim Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte in Flammöfen, und der zuweilen dabei entstehende Silber- und Gold-Verlust beruhet.

A. Ueber die Bildung und das Verhalten der Schwefelsäure, sowie der schwefelsauren und freien Metalloxyde beim Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte, und über den dabei entstehenden Silber- und Gold-Verlust.

Nach obigen Beispielen sub 1 bis 11 liegt zwar die Wahrscheinlichkeit ziemlich nahe, als werde beim Rösten von Schwefelmetallen unter Zutritt von atmosphärischer Luft auf directem Wege neben schwefliger Säure auch Schwefelsäure gebildet; allein berücksichtiget man, dass der Schwefel sich schon bei einer Temperatur von 260° Cels. in atmosphärischer Luft (die aus 210 Raumtheilen Sauerstoffgas und 790 Raumtheilen Stickstoffgas besteht und auf 1000 Raumtheile 2 bis 4 Theile kohlensaures Gas und veränderliche Mengen von Wasserdampf enthält) entzündet, und in derselben, sowie in reinem Sauerstoffgase nur zu schwefliger Säure verbrennt, auch dass ein Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft durch eine glühende Glas- oder Porzellanröhre geleitet, sich nicht in Schwefelsäure verwandelt, sondern sogar umgekehrt, Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, wenn sie durch eine dergleichen glühende Röhre geleitet werden, in schweflige Säure und Sauerstoffgas zerfallen: so ist wohl anzunehmen, dass die Bildung von Schwefelsäure und mithin auch

die Bildung von schwefelsauren Metalloxyden bei der Röstung verschiedener Schwefelmetalle auf etwas Anderem beruhe [1]).

a) Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und schwefelsauren Metalloxyden durch Vereinigung der gasförmigen schwefligen Säure mit Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in Berührung (durch Contact) mit starren Körpern.

Nimmt man zur eignen Untersuchung zuerst die aus der Chemie bekannte Thatsache, „dass die Verwandtschaft zweier gasförmiger Körper oft durch Berührung (durch Contact) mit gewissen starren Körpern erregt wird“ zum Anhalten, und berücksichtiget, wie von mehreren ausgezeichneten Chemikern nachgewiesen worden ist, dass auch ein Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in richtigem Verhältnisse durch eine schwach glühende Glas- oder Porzellanröhre geleitet, sich nur erst dann zu Schwefelsäure verdichtet, wenn die Röhre starre, fein zertheilte oder poröse Körper eingeschlossen enthält, wie z. B. fein zertheiltes Platin (Platinschwamm, spiralförmig gewundnen Platindraht) [2]), gröblich zerstossenen Bimsstein [3]), gewisse Metalloxyde und selbst Kalk (welcher sich in Gyps verwandelt) [4]), und dabei die Röhre nur an derjenigen Stelle glühet, an welcher sich die fein zertheilte und resp. zerstückte Substanz befindet: so scheint es gar nicht unwahrscheinlich, dass beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten, die hauptsächlich aus Schwefel-

---

1) Obgleich aus der Chemie bekannt ist, dass Schwefel und Sauerstoff sich mit einander in sieben verschiedenen Verhältnissen zu Säuren verbinden können, die wie folget bezeichnet werden:

1. Schwefelsäure (Monothionsäure), SO^3,
2. Schweflige Säure (Monothionige Säure), SO^2,
3. Unterschwefelsäure (Dithionsäure), S^2O^5,
4. Unterschweflige Säure (Dithionige Säure), S^2O^2,
5. Trithionsäure, S^3O^5,
6. Tetrathionsäure, S^4O^5, und
7. Pentathionsäure, S^5O^5;

so sind bei den Röstprozessen doch nur die ersteren beiden, nämlich die Schwefelsäure und die schweflige Säure, in Betrachtung zu ziehen, weil die übrigen in erhöhter Temperatur eine Zersetzung in Schwefel und schweflige Säure (die Unterschwefelsäure z. Th. auch in Schwefelsäure) erleiden und sich daher bei der Röstung von Schwefelmetallen gar nicht bilden können.

2) *Poggend.* Ann. der Physik u. Chemie, Bd. XXIV, S. 611.

3) *Dingler's* polytechn. Journal, Bd. CIX, S. 354 flg.

4) *Erdmann's* Journ. für prakt. Chemie, Bd. LVI, S. 184.

metallen bestehen, die Bildung von Schwefelsäure auf ganz ähnliche Weise erfolge. Denn Veranlassung zu einer Verbindung der gasförmig frei werdenden schwefligen Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäure durch Berührung, ist hier vollständig vorhanden, weil fortwährend atmosphärische Luft in die mit heissen Gasarten angefüllten Zwischenräume, welche durch die neben und über einander liegenden einzelnen Theile des Erzes oder Productes gebildet werden, eindringt. Die Bildung von Schwefelsäure auf diese Weise ist auch um so mehr denkbar, als bei der Röstung von Schwefelmetallen diejenigen Metalle, welche die Eigenschaft besitzen, bei erhöhter Temperatur mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene aber bestimmte Verbindungen zu bilden, sich stets zuerst auf die niedrigste Oxydationsstufe und erst später auf eine höhere begeben, wie z. B. Eisen und Kupfer, von welchen beiden Metallen sich jedes zuerst nur in Oxydul umwandelt und erst später, wenn es die Umstände gestatten, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff in Oxyd übergeht.

Um auszumitteln, wie die verschiedenen Metalle und deren Oxyde, mit denen es der Hüttenmann am meisten zu thun hat, in glühendem Zustande als Contactsubstanzen auf ein Gemenge von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft einwirken, wenn dasselbe entweder vollkommen trocken oder etwas feucht ist, stellte ich mir einen Apparat zusammen, vermittelst welchen ich das Gemenge von schwefligsaurem Gas (aus Kupfer und Schwefelsäure bereitet) und atmosphärischer Luft (aus einem Gasometer) in jedem beliebigen Verhältnisse, sowohl trocken (durch mehrere Glasröhren geleitet, die theils mit rauchender Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein, theils Chlorcalcium enthielten), als auch feucht, durch eine, in horizontaler Lage befindliche, hinreichend starke Glasröhre strömen lassen konnte. Ehe ich mit den eigentlichen Versuchen begann, überzeugte ich mich aber erst von der Zweckmässigkeit des Apparates, indem ich versuchte, wie sich ein Gemenge von 2 Vol. schwefligsaurem Gas und reichlich 5 Vol. atmosphärischer Luft, sowohl in getrocknetem als in feuchtem Zustande in der leeren, an einer Stelle bis zum schwachen Glühen erhitzten Glasröhre, sowie auch nach dem Einlegen eines spiralförmig gewundenen feinen Platindrahtes verhielt. In ersterem Falle fand eine

Bildung von Schwefelsäure nicht statt; als aber der Platindraht eingeschoben und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt wurde, zeigten sich sofort am offenen Ende der Glasröhre neblige Dämpfe von Schwefelsäure, das Gemenge von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft mochte trocken oder feucht in die Glasröhre geleitet werden. Der Apparat war also in dem Zustande, wie er auch zur Prüfung anderer Substanzen angewendet werden konnte.

Von den verschiedenen Substanzen, die ich zur Prüfung wählte, wurde jede für sich in möglichst fein zertheiltem Zustande in die Glasröhre so gebracht, dass sie sich ungefähr 3 Zoll vom offenen Ende entfernt, auf einer kleinen Fläche aufgehäuft befand, und durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nach Erforderniss leicht stärker oder schwächer erhitzen liess. Da bei Röstprozessen im Grossen die zuströmende atmosphärische Luft stets ein wenig Wasserdampf enthält und, wenn die Röstung in einem Flammofen geschieht, bei welchem die Flamme aus dem Feuerungsraume in den Arbeitsraum tritt, auch Wassergas (Wasserdampf in überhitztem Zustande) in den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials enthalten ist, von welchem ein Theil mit dem in der Röstung begriffenen Erze oder Hüttenproducte in Berührung kommen kann, so wurde bei den Kleinversuchen das Gemenge von schwefligsaurem Gas und atmosphärischer Luft zuerst bei allen Substanzen in feuchtem Zustande, und, da im Grossen die Röstung der Erze bisweilen in Flammöfen erfolgt, bei welchen die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials gar nicht in den Arbeitsraum gelangen (in sogenannten Muffel-Röstöfen), später auch zur Controle bei mehreren Substanzen in getrocknetem Zustande angewendet. Nachdem verschiedene Substanzen auf die angedeutete Weise behandelt worden waren, wurden sie mit Wasser auf auflösliche schwefelsaure Salze, als auch direct auf Schwefelsäure, und, wenn sie als Metalle oder Metalloxyde in die Glasröhre kamen, zugleich mit dahin geprüft, auf welcher Oxydationsstufe sie sich befanden.

Die Resultate, welche ich bei diesen Kleinversuchen mit verschiedenen Metallen und Metalloxyden, sowie mit Aetzkalk und reinem Kochsalz erhielt, waren in Bezug auf das Gasgemenge,

ob nämlich dasselbe in feuchtem oder in getrocknetem Zustande angewendet wurde, übereinstimmend, und zwar folgende:

1) Metallisches Gold und metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande bis zum schwachen Glühen erhitzt, verursachten eine Bildung von Schwefelsäure, ohne sich dabei zu verändern.

2) Metallisches Eisen (aus Rotheisenstein durch längeres starkes Glühen mit gröblich zerstossener und mit kohlensaurer Kali-Auflösung befeuchteter Holzkohle dargestellt) in zerriebenem Zustande bis nahe zum Glühen erhitzt, erglühete, als atmosphärische Luft in richtigem Verhältnisse mit der gasförmigen schwefligen Säure gemengt darüber geleitet wurde, von selbst sehr rasch, und verwandelte sich in Eisenoxyd-Oxydul und schwefelsaures Eisenoxydul, wobei an dem offenen Ende der Glasröhre ein Geruch nach schwefliger Säure wahrgenommen werden konnte. Bei Anwendung einer zu geringen Menge von atmosphärischer Luft verwandelte sich der grösste Theil des Eisens unter starkem Aufglühen in Einfach-Schwefeleisen, und ein kleinerer in Eisenoxyd-Oxydul, während gleichzeitig auch Schwefelsäure gebildet wurde. Der Grund hiervon war der, dass, wie später näher erörtert werden soll, die meiste schweflige Säure in Schwefel und Schwefelsäure zerfiel, von welchen Zersetzungsproducten ersteres — der Schwefel — sich mit dem Eisen verband, während letzteres — die Schwefelsäure — grösstentheils in die Atmosphäre überging, ein Theil derselben aber oxydirend auf das Eisen einzuwirken schien.

3) Magneteisenstein, $Fe O, Fe^2 O^3$, verwandelte sich bei schwacher Glühhitze zum Theil in schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd, wobei an dem offenen Ende der Glasröhre ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure zu bemerken war und sich in der Nähe der Substanz auch etwas Schwefelsäure condensirte. Bei der Auflösung der gebildeten schwefelsauren Salze in Wasser blieb viel Eisenoxyd mit rother Farbe zurück, welches nur wenig unzersetztes magnetisches Oxyd beigemengt enthielt.

4) Rotheisenstein, $Fe^2 O^3$, bis zum anfangenden Glühen erhitzt, veranlasste eine Bildung von Schwefelsäure, die sich, wenn die Temperatur nicht zu hoch war, zum Theil mit dem Eisenoxyd verband; die Verbindung wurde aber schon bei

mässiger Rothglühhitze theilweise wieder zerlegt, so dass Wasser dann nur sehr wenig schwefelsaures Eisenoxyd auszog, dagegen aber nach der Behandlung des hierbei gebliebenen Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure, in der gebildeten Auflösung noch eine merkliche Menge von Schwefelsäure aufgefunden werden konnte. In der Glasröhre hatte sich, bis beinahe an das offene Ende derselben, etwas Schwefelsäure condensirt.

5) Metallisches Kupfer (fein zertheiltes Cementkupfer) verwandelte sich bei angehender Glühhitze zum Theil in Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd, während an dem offenen Ende der Glasröhre nur wenig schweflige Säure durch den Geruch zu bemerken war. (Der Versuch wurde bis zur völligen Oxydation des Kupfers nicht fortgesetzt.)

6) Rothkupfererz, $Cu^2 O$, verwandelte sich bei angehender Glühhitze sehr bald in Kupferoxyd und dieses in schwefelsaures Kupferoxyd, während nur sehr wenig schweflige Säure in's Freie überging.

7) Kupferoxyd, $Cu O$, verwandelte sich bei angehender Glühhitze in schwefelsaures Kupferoxyd, ohne dass schweflige Säure oder Schwefelsäure an dem offenen Ende der Glasröhre bemerkt werden konnte.

8) Bleioxyd, $Pb O$, änderte sich, bis zum schwachen Glühen erhitzt, in schwefelsaures Bleioxyd um, ohne dass dabei schweflige Säure oder Schwefelsäure frei wurde.

9) Zinkoxyd, $Zn O$, verwandelte sich, bis zum schwachen Glühen erhitzt, in schwefelsaures Zinkoxyd, wobei jedoch einige Dämpfe von Schwefelsäure frei wurden.

10) Kobaltoxyd, $Co^2 O^3$, verwandelte sich bei angehender Glühhitze in schwefelsaures Kobaltoxydul, ohne dass eine merkliche Menge von schwefliger Säure oder Schwefelsäure frei wurde.

11) Nickeloxydul, $Ni O$, verwandelte sich bei angehender Glühhitze in schwefelsaures Nickeloxydul, wobei jedoch einige Dämpfe von Schwefelsäure frei wurden.

12) Manganoxyd-Oxydul, $Mn O, Mn^2 O^3$, änderte sich bei angehender Glühhitze in schwefelsaures Manganoxydul um, ohne dass Dämpfe von Schwefelsäure frei wurden.

13) Aetzkalk, CaO, verwandelte sich in der Glühhitze in schwefelsaure Kalkerde (Gyps), ohne dass an dem offenen Ende der Glasröhre schweflige Säure oder Schwefelsäure bemerkt werden konnte.

14) Kochsalz (Steinsalz), $NaCl$, änderte sich in schwacher Glühhitze, wobei es nur sinterte, unter Ausscheidung seines Chlorgehaltes in schwefelsaures Natron um.

Lässt sich aus den Resultaten vorstehender Versuche auch mit Bestimmtheit annehmen, dass die Bildung von Schwefelsäure beim Rösten verschiedener Schwefelmetalle, unter Zutritt von atmosphärischer Luft, durch Vereinigung der sich bei der Oxydation dieser Schwefelmetalle bildenden schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der in hinreichender Menge zuströmenden atmosphärischen Luft, und zwar durch Berührung mit der in der Röstung begriffenen, fein zertheilten, hinreichend stark erhitzten, locker liegenden Substanz erfolge, und ein Theil der bereits gebildeten Metalloxyde sich sofort mit Schwefelsäure verbinde, sobald die Temperatur nicht zu hoch und die Verwandtschaft des betreffenden Oxydes zur Schwefelsäure rege genug ist, so liegt doch noch die Vermuthung nahe: dass die bei der Oxydation der Schwefelmetalle frei werdende schweflige Säure unter gewissen Umständen, und zwar bei Mangel an einer hinreichenden Menge von atmosphärischer Luft, vielleicht manchen mit ihr in Berührung befindlichen Metalloxyden Sauerstoff entziehe, und sich dadurch ebenfalls in Schwefelsäure umändere.

b) Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und schwefelsauren Metalloxyden durch Abgabe von Sauerstoff mancher Metalloxyde an schweflige Säure bei Mangel an atmosphärischer Luft.

In wie weit die zuletzt ausgesprochene Vermuthung: dass die bei der Röstung entstehende schweflige Säure, bei Mangel an atmosphärischer Luft, vielleicht manchen schon gebildeten Metalloxyden Sauerstoff entziehen und sich dadurch in Schwefelsäure umändern könne, begründet ist, lässt sich sehr leicht durch Versuche im Kleinen nachweisen. Man darf nur trocknes schwefligsaures Gas über verschiedene Metalloxyde leiten, während man dieselben bei Abschluss von atmosphärischer Luft

in einer Glasröhre bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Ich habe einige Versuche hierüber vorgenommen, und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Kupferoxyd, Cu O, änderte sich bei angehender Glühhitze bald in Kupferoxydul um, welches unter der Abkühlung schmutzig roth wurde, und mit Wasser behandelt, einen merklichen Gehalt von schwefelsaurem Kupferoxyd zu erkennen gab. Während die trockne, gasförmige schweflige Säure über das schwach glühende Kupferoxyd geleitet wurde, bildete sich in der Nähe desselben ein Sublimat von Schwefel; an dem offenen Ende der Glasröhre war aber weder schweflige Säure noch Schwefelsäure zu bemerken.

2) Bleioxyd, Pb O, bis nahe zum Glühen erhitzt, erglühete sehr rasch von selbst höher, sinterte zusammen, und als noch eine Zeit lang schwefligsaures Gas darüber geleitet wurde, entstand in der Nähe des Oxydes ein Sublimat von Schwefel, welches zunächst der schwach glühenden Masse schwarz erschien. Nach dem Erkalten zeigte die gesinterte Masse eine schwarze Farbe, wurde aber beim Aufreiben im Achatmörser grau und bestand aus einem Gemenge von Schwefelblei, Bleisuboxyd und schwefelsaurem Bleioxyd. An dem offenen Ende der Glasröhre waren, als die gasförmige schweflige Säure in dieselbe geleitet wurde, weder Dämpfe von Schwefelsäure zu bemerken, noch konnte ein Geruch nach schwefliger Säure wahrgenommen werden.

3) Eisenoxyd, $Fe^2 O^3$, bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, bewirkte sofort eine Zerlegung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel; erstere gab sich an dem offenen Ende der Glasröhre dampfförmig zu erkennen und letzterer sublimirte in der Nähe des Oxydes. Das behandelte Oxyd erschien, so lange es noch heiss war, schwarz, nahm aber unter der Abkühlung eine rothe Farbe an, und bestand der Hauptsache nach noch aus Eisenoxyd, enthielt jedoch schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt.

4) Zinkoxyd, Zn O, verursachte in schwacher Glühhitze, wobei es sich gelb färbte, eine Zerlegung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel. Das Zinkoxyd schien sich zwar nicht zu verändern, während sich ein geringes Sublimat von Schwefel bildete; es zeigte aber nach der Ab-

kühlung, wobei es seine weisse Farbe so ziemlich wieder angenommen hatte, einen geringen Gehalt von Schwefelsäure und löste sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf, zum Beweis, dass ein kleiner Theil des Zinkoxydes in schwefelsaures Zinkoxyd und ein anderer kleiner Theil in Schwefelzink umgeändert worden war.

Aus den Resultaten dieser wenigen Versuche geht nicht allein hervor, dass gasförmige schweflige Säure, wenn sie bei Abschluss von atmosphärischer Luft mit schwach glühenden, leicht reducirbaren Metalloxyden in Berührung kommt, sich auf Kosten derselben in Schwefelsäure umändert, sondern es wird auch zugleich mit angedeutet, dass sie schon durch blosse Berührung mit glühenden starren Substanzen in Schwefelsäure und Schwefel zerfallen kann.

c) Versuche über die Bildung von Schwefelsäure, in Folge einer Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefeldampf, durch Berührung mit starren Körpern bei Abschluss von atmosphärischer Luft.

Zur weiteren Prüfung der bei den vorhergehenden Versuchen erlangten Andeutung über die Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefeldampf, habe ich noch einige Versuche mit regulinischen Metallen, Schwefelmetallen und einer nicht metallischen Substanz vorgenommen, und bin dabei zu nachstehenden Resultaten gelangt:

1) Metallisches Eisen (reducirter Rotheisenstein wie S. 99) in ziemlich fein zertheiltem Zustande bis zum angehenden Glühen erhitzt, und trocknes schwefligsaures Gas darüber geleitet, erglühete rasch von selbst höher und verursachte eine Umänderung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel, von welchen Zersetzungsproducten die Schwefelsäure sich dampfförmig entfernte, der Schwefel sich aber zum Theil mit dem Eisen verband, zum Theil sich auch als Sublimat in der Glasröhre ansetzte, welches im Verlauf des Versuchs an derjenigen Seite, welche dem glühenden Eisen sich zunächst befand, schwarz wurde. Nachdem der Versuch unterbrochen und die Glasröhre erkaltet war, stellte sich heraus, dass das Eisen sich grösstentheils in Einfach-Schwefeleisen, zum Theil aber auch (durch Einwirkung der gebildeten Schwefelsäure) in

Eisenoyd-Oxydul umgeändert hatte und dass die neben Schwefel sublimirte schwarze Substanz aus Schwefeleisen bestand.

2) Metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande bis zum schwachen Glühen erhitzt, bewirkte nur eine schwache Zerlegung der schwefligen Säure; dieselbe schien während des Versuchs unverändert über das Silber hinwegzugehen, als aber letzteres nach dem Erkalten näher untersucht wurde, ergab sich, dass ein geringer Theil desselben doch in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert worden war.

3) Metallisches Kupfer (fein zertheiltes Cementkupfer) bis zum anfangenden Glühen erhitzt, erglühete von selbst noch etwas stärker, bewirkte aber keine auffällige Zerlegung der schwefligen Säure, indem dieselbe unverändert fortzugehen schien. Nach dem Erkalten zeigte das Kupfer fast durchgängig noch seine ihm eigenthümliche Farbe; als es aber mit destillirtem Wasser gekocht wurde, löste sich eine geringe Menge schwefelsaures Kupferoxyd auf, zum Beweis, dass doch Schwefelsäure gebildet worden war, die eine theilweise Oxydation des Kupfers und die Bildung des genannten Salzes veranlasst hatte.

4) Einfach-Schwefeleisen, Fe S, in gepülvertem Zustande bis zum schwachen Glühen erhitzt, änderte alle schweflige Säure, welche gasförmig darüber geleitet wurde, in Schwefelsäure und Schwefel um, ohne sich selbst zu verändern. Die Schwefelsäure entfernte sich dampfförmig. Der Schwefel dagegen setzte sich anfangs als gelbes Sublimat in geringer Entfernung vom Schwefeleisen an das Glas an; dieses Sublimat wurde aber später an der dem Schwefeleisen zunächst gelegenen Seite schwarz, zeigte jedoch nach dem Erkalten da, wo es mit dem Sublimat des reinen Schwefels die Grenze bildete, einen rothen Ring. Bei der Untersuchung ergab sich, dass das schwarze Sublimat aus Schwefeleisen und der rothe Ring aus Eisenoxyd bestand. Das Schwefeleisen war jedenfalls durch den gebildeten Schwefeldampf zur Verflüchtigung disponirt und das Eisen zum Theil durch Einwirkung der Schwefelsäure wieder oxydirt worden.[1])

---

1) Diese, sowie die sub 1 erwähnte Erscheinung dürfte darauf hindeuten, dass die beim Verschmelzen blendiger Erze über Schachtöfen

5) **Schwefelzink** (gelbe Zinkblende), $Zn\,S$, in fein zertheiltem Zustande bis zum Glühen erhitzt, veranlasste nur eine unvollkommene Zersetzung der schwefligen Säure; letztere ging grösstentheils unverändert fort, und das Sublimat von Schwefel war ebenfalls nicht bedeutend.

6) **Quarz** (ganz frei von einem Gehalt an Eisen in geglühetem und sandigem Zustande), $Si\,O^3$, bis zum Glühen erhitzt, bewirkte anfangs eine Bildung von Schwefelsäure, später bei fortdauernder Rothglühhitze verflüchtigte sich hauptsächlich nur schweflige Säure; da aber ein Sublimat von Schwefel entstand, so wurde jedenfalls die Schwefelsäure, weil sie keinen solchen Körper fand, zu welchem sie Verwandtschaft zeigt, sogleich nach ihrer Bildung durch Einwirkung der Hitze (wie wasserfreie, dampfförmige Schwefelsäure in einer glühenden Porzellanröhre) wieder zerlegt, und zwar in schweflige Säure und Sauerstoffgas.

Die Resultate dieser letzteren Versuche bestätigen die von den vorhergehenden Versuchen geschehene Andeutung: dass schweflige Säure mit starren glühenden Substanzen in Berührung gebracht, in Schwefelsäure und Schwefel zerfallen könne, vollkommen. Die Disposition der schwefligen Säure zur Umänderung in Schwefelsäure scheint demnach so bedeutend zu sein, dass, wenn es an atmosphärischer Luft und zugleich an einem leicht reducirbaren Metalloxyde fehlt, die schweflige Säure schon in Berührung mit starren glühenden Körpern, die viel Oberfläche darbieten, sich in Schwefelsäure und Schwefel zerlegt.

Endresultate der vorstehenden Versuche über Bildung von Schwefelsäure.

Fasst man alle Fälle, in welchen bei der Röstung von Schwefelmetallen und deren Verbindungen Schwefelsäure entstehen und diese zur Bildung von schwefelsauren Metalloxyden Veranlassung geben kann, zusammen, so hat man folgende drei:

1) es ändert sich diejenige Menge der bei der Oxydation der Schwefelmetalle freiwerdenden schwefligen Säure,

---

durch Zusammentreffen von Zinkdämpfen und Schwefeldämpfen sich bildenden zinkischen Ofenbrüche, die in den meisten Fällen krystallinisch sind, auf ähnliche Weise mehr oder weniger eisenhaltig werden.

welche mit den gleichzeitig entstehenden Metalloxyden noch in unmittelbarer Berührung ist, bei der vorhandenen erhöhten Temperatur auf Kosten der zur Oxydation der Schwefelmetalle zuströmenden atmosphärischen Luft, unter Abscheidung des Stickstoffs, in Schwefelsäure um, und verbindet sich entweder als solche sogleich mit den bereits gebildeten Metalloxyden, sobald dieselben geneigt sind, bei der Temperatur, die sie angenommen haben, sich in schwefelsaure Metalloxyde zu verwandeln, oder sie wird dampfförmig frei;

2) es verwandelt sich die bei der Röstung entstehende schweflige Säure, wenn der Zutritt von atmosphärischer Luft sehr schwach ist, zum Theil auf Kosten bereits gebildeter, leicht auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückzuführender glühender Metalloxyde in Schwefelsäure, die sich entweder mit schon vorhandenen Metalloxyden vereiniget, oder wenn die Temperatur bereits zu hoch gestiegen ist, frei wird; und

3) es zerfällt ein Theil der bei der Röstung frei werdenden schwefligen Säure, wenn es zur Umänderung derselben in Schwefelsäure an atmosphärischer Luft und zugleich an solchen Metalloxyden fehlt, die leicht auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückzuführen sind, durch Berührung mit der in der Röstung begriffenen Substanz in Schwefelsäure und Schwefel, so dass bei niedriger Temperatur nicht allein schwefelsaure Metalloxyde gebildet, sondern wie aus obigen Versuchen über das Verhalten verschiedener Metalloxyde zu trocknem schwefligsaurem Gas in schwacher Glühhitze, S. 101, hervorgeht, sogar schon entstandene Oxyde zum Theil wieder in Schwefelmetalle umgeändert werden können.

Alle drei Fälle können beim Rösten eines, hauptsächlich aus Schwefelmetallen bestehenden, fein zertheilten Erzes oder Hüttenproductes in einem Flammofen zu gleicher Zeit eintreten, und zwar, wenn die Röstpost sehr stark ist, d. h. die zu röstende Masse hoch über einander liegt, die Temperatur im Ofen sehr niedrig und in Folge dessen der Zutritt von atmosphärischer Luft verhältnissmässig gering ist. Obgleich die atmosphärische Luft überall eindringt, wo ein Raum ist, der

verdünnte Gase enthält, und jedes einzelne Theilchen eines Schwefelmetalles sich auf Kosten der eindringenden atmosphärischen Luft in Oxydul oder Oxyd und schweflige Säure verwandelt, so wird der erste Fall einer Bildung von Schwefelsäure und schwefelsauren Metalloxyden doch hauptsächlich nur auf der Oberfläche der Röstpost und in denjenigen Theilen derselben stattfinden, die durch die Röstkrücke oder den Röstkrähl während des Rührens an die Oberfläche kommen, weil es dort nicht an atmosphärischer Luft mangelt. Die anderen beiden Fälle hingegen werden in denjenigen Theilen der Röstpost eintreten, die von den anderen Theilen bedeckt sind, oder beim Rühren mit der Krücke oder dem Krähl erst in diese Lage gelangen; wobei, wenn die Röstung schon einige Zeit im Gange gewesen ist, freie Oxyde, die auf der Oberfläche der Röstpost gebildet wurden, entweder blos auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt, oder an Schwefelsäure gebunden, oder wohl gar zum Theil wieder in Schwefelmetalle umgeändert werden können, je nachdem die vorhandene schweflige Säure entweder auf Kosten leicht reducirbarer Metalloxyde sich in Schwefelsäure umändert, oder dieselbe durch Contact in Schwefelsäure und Schwefel zerfällt. Diese beiden Fälle werden besonders in solchen Flammöfen eintreten, welche mit einem festen, flammegebenden Brennmaterial so geheizt werden, dass die Flamme in den Röstraum tritt, es aber in demselben zur schnellen und vollständigen Verbrennung der in der Flamme noch enthaltenen brennbaren Körper auf Kosten der zuströmenden Luft, an der nöthigen Hitze mangelt.

d) Verhalten der bei der Röstung im Ueberschuss sich bildenden und der durch Zersetzung schwefelsaurer Metalloxyde frei werdenden Schwefelsäure zu anderen Körpern.

Wenn, wie aus dem Vorhergehenden zu entnehmen ist, bei der Röstung von Schwefelmetallen nicht allein Schwefelsäure im Ueberschuss gebildet, sondern auch durch Zersetzung bereits entstandener schwefelsaurer Metalloxyde, bei eintretender höherer Temperatur, Schwefelsäure wieder frei wird, so entsteht noch die Frage: ob Schwefelsäure, während sie die Röstpost dampfförmig durchziehet, nicht selbst zur Oxydation der noch unverändert vorhandenen Schwefelmetall-

theile und vielleicht eingemengter regulinischer Metalle, sowie zur Umänderung derselben in schwefelsaure Metalloxyde wesentlich mit beitragen, als auch manche Basen beigemengter kohlensaurer und kieselsaurer Verbindungen in schwefelsaure Salze verwandeln kann? Diese Frage ist insofern von Interesse, als in bejahendem Falle sich die leichte Umänderung mancher Schwefelmetalle in freie Oxyde und die Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurer Kalkerde und Talkerde beim Rösten von Erzen, die Manganspath, Kalkspath, Braunspath etc. beigemengt enthalten, sowie die Bildung von schwefelsaurer Thonerde beim Rösten der Alaunschiefer erklären lassen würde; auch ist sie in manchen Fällen sogar von Wichtigkeit, vorzüglich wenn beim Rösten eines silberhaltigen Erzes oder Hüttenproductes die Absicht vorliegt, das sämmtliche Silber in schwefelsaures Silberoxyd umzuändern.

Versuche über Einwirkung dampfförmiger Schwefelsäure auf Metalle, Schwefelmetalle und Metalloxyde bei Glühhitze.

Ich habe einige Versuche hierüber vorgenommen, und zwar zuerst mit regulinischen Metallen, hierauf mit verschiedenen Schwefelmetallen, dann mit Magneteisenstein, (welcher sich bekanntlich in der Glühhitze durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft allein sehr schwer vollständig in Eisenoxyd umändern lässt), sowie endlich mit Kieselthon. Die Versuche geschahen zuerst auf die Weise, dass jede der gewählten Substanzen mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd (dreifach schwefelsaurem Eisenoxyd, $Fe^2 O^3, 3 SO^3$), welches in einer geräumigen Platinschale bis nahe zum Glühen von aller überschüssigen Schwefelsäure befreit worden war, in einem Achatmörser zusammengerieben und das Gemenge in einem offnen Porzellantiegel, der des bessern Erhitzens halber in einen Platintiegel zu stehen kam, über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge einer mässigen Rothglühhitze, bei welcher schwefelsaures Eisenoxyd seine Schwefelsäure abgiebt, ausgesetzt wurde. Um aber gleichzeitig mit zu erfahren, ob bei Einwirkung dampfförmiger Schwefelsäure auf verschiedene Schwefelmetalle in der Glühhitze, neben den Metallen, auch der an dieselben gebundene

Schwefel eine Oxydation erleide, wurden hierauf die Versuche mit den Schwefelmetallen, jedoch unter Anwendung von dreifach schwefelsaurer Thonerde (Al^2O^3, 3 SO^3), wiederholt, indem die Thonerde, während sie bei Rothglühhitze ihre Schwefelsäure eben so wie Eisenoxyd abgiebt, nicht wie letzteres, durch Schwefeldämpfe auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt und der Schwefel in schweflige Säure verwandelt werden kann. Diese letzteren Versuche geschahen in Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase, die an dem einen Ende zugeschmolzen waren und daselbst, des besseren Erhitzens halber, mit dünnem Platinblech umgeben wurden.

Die Resultate, welche sich bei diesen Versuchen ergaben, waren folgende:

α) Bei Anwendung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd.

1) Fein zertheiltes metallisches Silber (Cementsilber) verwandelte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Silberoxyd, welches bei der Behandlung der unter der Abkühlung roth gewordenen Masse mit Wasser ausgezogen werden konnte. Die Umänderung des metallischen Silbers in schwefelsaures Silberoxyd war so vollkommen erfolgt, dass in dem zurückgebliebenen Eisenoxyd durch Schlämmen mit Wasser nur äusserst wenig metallische Silbertheilchen noch aufgefunden werden konnten.

2) Fein zertheiltes metallisches Kupfer (Cementkupfer) verwandelte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zuerst in Kupferoxydul, dann aber in schwefelsaures Kupferoxyd, welches mit Wasser ausgezogen werden konnte; der Rückstand enthielt jedoch noch freies Kupferoxyd und einige metallische Kupfertheile.

3) Fein zertheiltes metallisches Eisen änderte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure nach längerem Glühen, ebenso wie das beigemengte schwefelsaure Eisenoxyd selbst, in freies Eisenoxyd um.

4) Einfach-Schwefeleisen, Fe S, verwandelte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, wie das beigemengte schwefelsaure Eisenoxyd selbst, in hellrothes Eisenoxyd.

5) Schwefelkupfer, Cu^2S, mit Schwefeleisen, Fe S, (Kupferstein) änderte sich in freies und schwefelsaures Kupfer-

oxyd und freies Eisenoxyd um, während schweflige Säure frei wurde.

6) Schwefelzink mit Schwefeleisen (schwarze Zinkblende, $Fe S + 3 Zn S$,) verwandelte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in freies und schwefelsaures Zinkoxyd und freies Eisenoxyd.

7) Schwefelblei (Bleiglanz, $Pb S$) änderte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd um.

8) Schwefelsilber in Pulverform, $Ag S$, verwandelte sich in schwefelsaures Silberoxyd, während schweflige Säure frei wurde.

9) Eisenoxyd-Oxydul (Magneteisenstein, $Fe O, Fe^2 O^3$,) änderte sich unter Entwickelung von schwefliger Säure vollständig in rothes Eisenoxyd um.

10) Kieselsaure Thonerde (Porzellanerde, $3 Al^2 O^3, 4 Si O^3 + 6 HO$), wurde, ohne merkliche Entwickelung von schwefliger Säure, in schwefelsaure Thonerde und freie Kieselsäure zerlegt.

β) Bei Anwendung von dreifach schwefelsaurer Thonerde.

1) Einfach-Schwefeleisen gab ein geringes Sublimat von Schwefel, entwickelte viel schweflige Säure, welche gasförmig fortging, sowie auch Schwefelsäure, die sich theils dampfförmig entfernte, theils in der Glasröhre condensirte, und änderte sich vollständig in Eisenoxyd um.

2) Schwefelkupfer mit Schwefeleisen (Kupferstein) gab dieselben flüchtigen Producte wie Schwefeleisen, und änderte sich in freies und schwefelsaures Kupferoxyd und freies Eisenoxyd um.

3) Schwefelzink mit Schwefeleisen (schwarze Zinkblende) gab dieselben flüchtigen Producte wie die vorigen, und änderte sich in freies und schwefelsaures Zinkoxyd und freies Eisenoxyd um.

4) Schwefelblei gab ebenfalls dieselben flüchtigen Producte wie die vorhergehenden und verwandelte sich in schwefelsaures Bleioxyd.

5) Schwefelsilber gab dieselben flüchtigen Producte wie die vorhergehenden und änderte sich vollständig in schwefelsaures Silberoxyd um.

Auch wurde, da Schwefel mit Schwefelsäure gekocht bekanntlich schweflige Säure entwickelt,

6) Schwefel in Dampfform mit dampfförmiger Schwefelsäure behandelt. Der Versuch geschah auf folgende Weise: In eine ungefähr 2-Fuss lange, $^3/_8$ Zoll im Innern weite, hinreichend dicke Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, die an dem einen Ende zugeschmolzen war, wurde eine kleine Menge pulverförmigen Schwefels geschüttet, hierauf die Glasröhre etwa 2 Zoll hoch mit trocknem Asbest angefüllt, auf diesen reichlich 1 Zoll hoch wasserfreie dreifach schwefelsaure Thonerde gebracht, diese mit ein wenig Asbest bedeckt, und etwas zusammengedrückt; auch wurde diejenige Stelle der Glasröhre, an welcher sich die schwefelsaure Thonerde befand, mit dünnem Platinblech umgeben. Die auf vorbeschriebene Weise gefüllte Glasröhre wurde in fast horizontaler, jedoch nach dem leeren Ende zu ein wenig geneigten, Lage über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so befestiget, dass die dreifach schwefelsaure Thonerde bis zum Glühen erhitzt, und der Schwefel mit Hilfe einer einfachen Spirituslampe dampfförmig in das glühende Salz geleitet werden konnte. Während nun der Schwefel ganz allmälig dampfförmig in das glühende Salz eindrang, bildete sich nicht allein viel schwefligsaures Gas, sondern es condensirte sich auch ganz in der Nähe des dem Salze als Decke dienenden Asbestes eine geringe Menge wasserfreier Schwefelsäure, zum Beweis, dass genug Schwefelsäure frei wurde; ein Sublimat von Schwefel war aber in dieser Zeit nicht zu bemerken. Nur zuletzt, wo die schwefelsaure Thonerde grösstentheils zersetzt sein mochte, ging ein wenig Schwefel unverändert dampfförmig durch, welcher aber sogleich von der condensirten wasserfreien Schwefelsäure aufgenommen wurde und die aus der Chemie bekannte blaue Verbindung bildete, welche jedoch bald in die grüne und zuletzt in die braune (schwefelreichste) überging.

Aus den Resultaten vorstehender Versuche geht mit Bestimmtheit hervor, dass dampfförmige Schwefelsäure auf glühende Metalle und Schwefelmetalle wirklich oxydirend einwirkt, und dass, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden ist, die Metalle dabei vollständig oxydirt und nach Befinden in schwefelsaure Metalloxyde umgeändert werden, auch selbst der Schwefel der Schwefelmetalle gleichzeitig mehr oder weniger vollkommen mit

in schweflige Säure verwandelt wird. Es ist daher anzunehmen, dass die beim Rösten verschiedner Schwefelmetalle in einem Flammofen sich bildende Schwefelsäure nicht blos das Bestreben zeigt, mit den zu gleicher Zeit entstehenden Metalloxyden sich zu verbinden, sondern ebenfalls, wie die aus bereits gebildeten schwefelsauren Metalloxyden bei höherer Temperatur unzersetzt wieder entweichende Schwefelsäure, auch geneigt ist, auf noch unzerlegte Schwefelmetalltheile oxydirend einzuwirken und nach Befinden die Metalle derselben in schwefelsaure Metalloxyde oder in freie Oxyde, den Schwefel der Schwefelmetalle aber, sowie sich selbst in schweflige Säure umzuändern. Tritt ununterbrochen atmosphärische Luft hinzu, während eine solche Oxydation durch Schwefelsäure erfolgt, so kann diejenige schweflige Säure, welche aus der zur Oxydation dienenden Schwefelsäure hervorgehet, in der Zeit, als sie sich noch mit der in der Röstung begriffenen Substanz in Berührung befindet, sich mehr oder weniger vollständig wieder in Schwefelsäure umändern, sobald die Umstände günstig sind, und kann in diesem veränderten Zustande bei ihrem Aufsteigen in der Röstmasse abermals auf noch vorhandene Schwefelmetalltheile oxydirend einwirken.

In Vorstehendem ist nun auch leicht der Grund zu finden, weshalb diejenigen Schwefelmetalle, welche auf einer nicht zu niedrigen Schwefelungsstufe stehen und bei der Röstung schwefelsaure Metalloxyde bilden, die in mässiger Glühhitze ihre Schwefelsäure abgeben, oder sich in Oxyde umändern, welche nicht geneigt sind, bei der vorhandenen Temperatur mit der entstehenden Schwefelsäure in Verbindung zu treten, sich in kürzerer Zeit abrösten lassen als solche, die auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen und zugleich geneigt sind, sich in schwer zerlegbare schwefelsaure Metalloxyde umzuändern.

Später, bei der Bildung der arsensauren und antimonsauren Metalloxyde werden wir kennen lernen, dass die Schwefelsäure, wenn sie in hinreichender Menge gebildet wird, auch auf bereits entstandene arsensaure und antimonsaure Metalloxyde zerlegend einwirkt, und dieselben mehr oder weniger vollständig in schwefelsaure Metalloxyde umändert.

e) Verhalten des Silbers in Schwefelmetallen, wenn dieselben oxydirend geröstet werden. — Silberverlust.

Enthalten die zu röstenden Schwefelmetalle Schwefelsilber (welches beim Rösten in metallisches Silber und schweflige Säure zerfällt, s. S. 88), oder gediegen Silber, und verwandeln sich rasch in freie Oxyde, wie namentlich Schwefelkies, so scheint nur wenig Silber in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert zu werden, weil die frei werdende Schwefelsäure zu viel Gelegenheit hat, auf noch vorhandene Schwefeleisentheile oxydirend einzuwirken. Bilden sich aber während der Röstung schwefelsaure Metalloxyde, die erst bei höherer Temperatur, und zwar, nachdem alle Schwefelmetalltheile oxydirt sind, ihre Schwefelsäure zum grössten Theil unzersetzt abgeben, wie namentlich basisch schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd, von welchen schwefelsauren Metalloxyden ersteres leichter zu zerlegen ist, als letzteres, weil Eisenoxyd eine schwächere Base ist als Kupferoxyd: so wird, wenn sich genug Schwefelsäure entwickelt, und die Hitze nicht so hoch steigt, dass bereits gebildetes, schwefelsaures Silberoxyd (welches etwas schwerer zerlegbar ist, als schwefelsaures Kupferoxyd), selbst eine Zerlegung erleidet, fast alles metallische Silber in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert. Schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Manganoxydul, von welchen beiden Salzen ersteres bei schwacher Röstung schwefelzinkhaltiger Erze und Producte, und letzteres bei jeder oxydirenden Röstung von Schwefelmetallen, in denen irgend eine manganhaltige Substanz vorhanden ist, gebildet wird, erleiden zwar bei höherer Temperatur unter Zutritt von atmosphärischer Luft ebenfalls eine Zerlegung; allein, die Temperatur, welche dazu erfordert wird, ist — namentlich beim schwefelsauren Manganoxydul — viel zu hoch, als dass metallisches Silber durch die frei werdende Schwefelsäure vollständig in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert werden könnte. Auch ist zu berücksichtigen, dass dasjenige schwefelsaure Silberoxyd, welches bereits entstanden ist, an solchen Stellen des Röstofens, wo die Temperatur am höchsten ist, — namentlich in der Nähe der Feuerbrücke — wieder eine theilweise Zersetzung erleidet,

worauf dann leicht ein Theil des metallisch frei gewordenen Silbers durch Verflüchtigung verloren geht. Findet letzteres in auffälliger Weise statt, so zeigt sich der Gehalt an Silber an verschiedenen Punkten der Röstpost verschieden; und es ist zu Erlangung einer richtigen Durchschnittsprobe nöthig, dass das ganze geröstete Haufwerk sorgfältig gemengt, oder nach Befinden (wenn Röstgröbe entstanden ist) sogar auf einer Mühle verfeinert und hierauf gut gemengt werde.

Gehen wir nun zu dem Silberverluste über, der, wie die Erfahrung schon längst gelehrt hat, bei einer oxydirenden Röstung fein zertheilter silberhaltiger Erze und Producte in Flammöfen durch Verflüchtigung entsteht, so ist zuvörderst zu erwähnen, dass derselbe in den meisten Fällen, nach Procenten berechnet, um so höher ausfällt, je lockerer sich das Haufwerk bei der Röstung hält, und je geringer der Silbergehalt in demselben ist. Dieser Gegenstand ist schon besprochen worden von *von Tscheffkin*[1]), *Winkler*[2]) und *Lampadius*[3]); auch haben *Malaguti* und *Durocher*[4]) durch besondere Versuche, namentlich mit silberhaltiger Zinkblende nachgewiesen, dass ein solcher Silberverlust sehr hoch ausfallen kann.

Obgleich Röst-Versuche im Kleinen auf Thonscherben in der geheizten Muffel zur Ermittelung des Silberverlustes nicht maassgebend sein können, weil sich bei dem Röstprozesse im Grossen, wo die aus schwefelsauren Metalloxyden frei werdende Schwefelsäure einem grösseren Drucke unterliegt, als bei so kleinen Mengen auf Thonscherben, auch eingemengtes metallisches Silber nicht so stark von reiner (noch unzersetzter) atmosphärischer Luft getroffen wird, weit günstigere Resultate herausstellen: so lässt sich durch dergleichen Versuche aber doch mit Bestimmtheit nachweisen, dass beim Rösten von Erzen und Producten in Flammöfen wirklich Silber durch Verflüchtigung ver-

---

1) Dessen Schrift über den Gold- und Silberverlust bei den Röstarbeiten. Aus dem Russischen übersetzt; Weimar 1836.

2) *Erdmann's* Journal für praktische Chemie, Bd. I, S. 467.

3) *Erdmann's* Journal für praktische Chemie, Bd. XVI, S. 204, sowie dessen neuere Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde, 1839, S. 57.

4) *Annales des mines*, Tome XVII, 1850, pag. 17 etc.; auch Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1851, S. 27, 41 etc.

loren geht, und dass ein solcher Verlust unter gewissen Umständen auch ziemlich hoch steigen kann. Bei meinen schon früher vorgenommenen derartigen Versuchen bin ich zu dem Resultate gelangt, dass z. B. kiesige Erze, die frei von Zinkblende sind, und etwa 5 bis 6 Pfundtheile (0,05 — 0,06 Procent) Silber im 100 pfündigen Centner enthalten, auf Thonscherben in der Muffel abgeröstet, 1 bis 10 Procent Silber verlieren, je nachdem die Röstung in kürzerer oder längerer Zeit, und zuletzt bei mässiger oder stärkerer Rothglühhitze bewirkt wird. Braune Zinkblende von einem ähnlichen Silbergehalte verliert, je nach kürzerer oder längerer Röstzeit und bei Anwendung schwächerer oder stärkerer Hitze, 15 bis 66 Procent Silber: welches Resultat auch mit dem von *Malaguti* und *Durocher* übereinstimmt.

Diese Thatsache giebt zu einer Frage Veranlassung, die in zwei Theile zerfällt, nämlich: α) wie kommt es, dass bei Erzen von verschiedner Qualität, die aber einen Silbergehalt von gleicher Höhe besitzen, der procentale Verlust an Silber verschieden ausfällt, wenn sie oxydirend geröstet werden? und β) in welchem Zustande wird das Silber flüchtig? —

α) Versuche über die Höhe des Silberverlustes bei verschiedenen Substanzen.

Zur Beantwortung des ersten Theils der im Vorhergehenden gestellten Frage, habe ich eine Reihe von Versuchen im Kleinen vorgenommen, die zu sehr interessanten Resultaten geführt haben. Sie geschahen auf folgende Weise: Zunächst mengte ich verschiedene feingepülverte, in den meisten Fällen völlig silberfreie, Substanzen mit andern silberreichen ebenfalls fein zertheilten Substanzen in solchen Verhältnissen auf Thonscherben sorgfältig zusammen, dass auf jedes Gemenge circa 1 bis 2 Procent Silber kamen; hierauf setzte ich mehrere dergleichen Gemenge in eine bereits bis zum dunkeln Rothglühen erhitzte Muffel, deren Zugöffnungen so weit versetzt waren, dass der Luftzug in der Muffel selbst nur ganz schwach war, und verstärkte die Hitze allmälig soweit, bis sie denjenigen Grad erreicht hatte, bei welchem schwefelsaures Kupferoxyd langsam zerlegt wird.

Diejenigen Substanzen, welche mit andern silberreichen Substanzen versetzt wurden, bestanden in Schwefelkies, schwarzer Zinkblende, verschiedenen wasserfreien schwefelsauren und freien Metalloxyden und Quarz, letzterer in ganz fein gemahlenem Zustande.

Die silberreichen Versatzmittel bestanden dagegen in folgenden Substanzen: Schwefelsilber, in fein zertheiltem Zustande auf nassem Wege dargestellt; lichtes und dunkles Rothgiltigerz, jedes für sich fein gepülvert; metallisches Silber, aus frisch gefälltem und gut ausgesüsstem Chlorsilber reducirt und im Glasmörser fein zerrieben; schwefelsaures Silberoxyd, $Ag\,O, SO^3$, arsensaures Silberoxyd $3\,Ag\,O, As\,O^5$, und antimonsaures Silberoxyd, $Ag\,O, Sb\,O^5$, alle drei auf nassem Wege bereitet.

Die gerösteten Proben wurden, wie gewöhnliche Erzproben, auf Probirscherben mit silberfreiem gekörntem Blei (Probirblei), wovon zu jeder Probe 10 Probircentner (à 3,75 Gramme) verwendet wurden, und nach Befinden noch mit etwas Boraxglas, in der Muffel angesotten, und das unter der vollkommen reinen glasigen Schlacke sich angesammelte silberhaltige Blei (Werkblei) auf Kapellen abgetrieben. Um aber gleichzeitig zu erfahren, wie viel von der angewendeten Quantität des betreffenden silberreichen Versatzmittels bei einer solchen Probe — die stets einen geringen Verlust an Silber (als Kapellenzug) verursacht — metallisches Silber zu erlangen sei, wurde auch eine eben so grosse Quantität des Versatzmittels, entweder mit der Substanz, wenn dieselbe selbst etwas Silber enthielt, oder ohne dieselbe, wenn sie frei von Silber war, bei Anwendung von ebenfalls 10 Probircentnern Probirblei auf Silber probirt; aus der Gewichtsdifferenz der ausgebrachten Silberkörner ergab sich dann der Silberverlust, welcher bei der Röstung entstanden war.

Das Speziellere über diese Versuche ergiebt sich aus nachstehender tabellarischen Zusammenstellung.

No. der Probe.	Substanz, welche zur Probe verwendet wurde:		Silberreiches Versatzmittel.		Dauer der Röstzeit und Temperatur.		Durch die Probe auf trocknem Wege (bei Anwendung von 10 Ctr. Probirblei) wurden ausgebracht:	Es ergiebt sich demnach ein Silberverlust bei der Röstung von:
	Benennung derselben.	Probirpfund.	Benennung desselben.	Probirpfund.	Stunden.	Ungefähre Höhe der Temperatur.	Probirpfund Silber.	Procent.
1	Schwefelkies	100	Schwefelsilber	1,2	—	—	0,975	—
2	desgleichen	100	desgleichen	1,2	—$^3/_4$	schwache Rothglühhitze	0,970	0,5
3	desgleichen	100	desgleichen	1,2	$1^1/_2$	anfangs schwache, später stärkere Rothglühhitze	0,950	2,0
4	Schwarze Zinkblende	100	desgleichen	1,2	—	—	1,030	—
5	desgleichen	100	desgleichen	1,2	—$^3/_4$	wie No. 2	0,970	5,8
6	desgleichen	100	desgleichen	1,2	$1^1/_2$	wie No. 3	0,880	14,5
7	desgleichen	100	Lichtes Rothgiltigerz	1,6	—	—	1,020	—
8	desgleichen	100	desgleichen	1,6	—$^3/_4$	wie No. 2	0,985	3,4
9	desgleichen	100	desgleichen	1,6	$1^1/_2$	wie No. 3	0,870	14,7
10	desgleichen	100	Dunkles Rothgiltigerz	1,8	—	—	1,080	—
11	desgleichen	100	desgleichen	1,8	—$^3/_4$	wie No. 2	1,020	5,5
12	desgleichen	100	desgleichen	1,8	$1^1/_2$	wie No. 3	0,910	15,7
13	—	—	Metallisches Silber	1,0	—	—	0,965	—
14	Schwefels. Eisenoxyd	50	desgleichen	1,0	1	anfangs schwache, später stärkere Rothglühhitze	0,940	2,5
15	desgleichen	50	desgleichen	0,5	1		0,460	3,5
16	Reines Eisenoxyd	50	desgleichen	1,0	1		0,935	3,0
17	desgleichen	50	desgleichen	0,5	1		0,460	3,5
18	Schwefels. Kupferoxyd	50	desgleichen	1,0	1		0,920	3,5
19	desgleichen	50	desgleichen	0,5	1		0,460	4,5
20	Reines Kupferoxyd	50	desgleichen	1,0	1		0,915	5,0
21	desgleichen	50	desgleichen	0,5	1		0,450	6,7
22	Schwefels. Zinkoxyd	50	desgleichen	1,0	1		0,910	5,7

No. der Probe.	Substanz, welche zur Probe verwendet wurde:		Silberreiches Versatzmittel.		Dauer der Röstzeit und Temperatur.		Durch die Probe auf trocknem Wege (bei Anwendung von 10 Ctr. Probirblei) wurden ausgebracht:	Es ergiebt sich demnach ein Silberverlust bei der Röstung von:
	Benennung derselben.	Probirpfund.	Benennung desselben.	Probirpfund.	Stunden.	Ungefähre Höhe der Temperatur.	Probirpfund Silber.	Procent.
23	Schwefels. Zinkoxyd	50	Metallisches Silber	0,5	1	anfangs schwache, später stärkere Rothglühhitze	0,450	6,5
24	Reines Zinkoxyd	50	desgleichen	1,0	1		0,870	9,5
25	desgleichen	50	desgleichen	0,5	1		0,435	9,8
26	Quarz, fein gemahlen	50	desgleichen	1,0	1		0,830	13,5
27	desgleichen	50	desgleichen	0,5	1		0,420	13,5
28	—	—	Schwefels. Silberoxyd	1,5	—	—	1,010	—
29	Reines Eisenoxyd	50	desgleichen	1,5	1	wie No. 14 bis 27	0,940	7,0
30	Eisenoxyd-Oxydul	50	desgleichen	1,5	1		0,900	11,0
31	Reines Kupferoxyd	50	desgleichen	1,5	1		0,930	8,0
32	Kupferoxydul	50	desgleichen	1,5	1		0,870	14,0
33	Zinkoxyd	50	desgleichen	1,5	1		0,830	18,0
34	Quarz, fein gemahlen	50	desgleichen	1,5	1		0,830	18,0
35	—	—	Arsens. Silberoxyd	1,5	—	—	1,020	—
36	Zinkoxyd	50	desgleichen	1,5	1	wie No. 14 bis 27	0,975	4,4
37	Quarz, fein gemahlen	50	desgleichen	1,5	1		0,975	4,4
38	—	—	Antimons. Silberoxyd	2,7	—	—	1,000	—
39	Zinkoxyd	50	desgleichen	2,7	1	wie No. 14 bis 27	0,950	5,0
40	Quarz, fein gemahlen	50	desgleichen	2,7	1		0,950	5,0

Anmerkung. Die Gemenge von reinem Zinkoxyd mit metallischem Silber und den verschiedenen Silbersalzen, sowie die des fein gemahlenen Quarzes mit denselben Substanzen, zeigten nach dem Glühen von der Oberfläche herein eine schwache Rosafarbe.

Aus vorstehenden tabellarisch zusammengestellten Resultaten der, über den Silberverlust beim Rösten silberhaltiger Erze und Hüttenproducte unternommenen, Versuche zur Beantwortung des ersten Theils der oben aufgestellten Frage: wie kommt es, dass bei verschiedenen Erzen, die einen gleich hohen Silbergehalt haben, der procentale Silberverlust bei ihrer oxydirenden Röstung verschieden ausfällt? ergiebt sich Folgendes:

1) Der fragliche Silberverlust scheint hauptsächlich ein chemischer zu sein. Von einem mechanischen Verlust in Folge eines Fortreissens feinen Erzstaubes durch den Luftzug, welcher bei sehr fein zertheilten Substanzen nicht zu vermeiden ist, muss hier ganz abgesehen werden, weil der Verlust an Silber, welcher auf mechanischem Wege entsteht, gewöhnlich proportional ist dem Verluste des feinen Erzes, welches in der Regel in besondern Flugstaubkammern zum Theil wieder aufgefangen wird. Giebt man jedoch zu, dass Silbertheile in irgend einem Zustande durch aufsteigende Gase und Dämpfe mit fortgenommen werden können, vorzüglich wenn die Röstung sehr rasch betrieben und die Oxydation der Schwefelmetalle sehr lebhaft bewirkt wird, so würde ein solcher Verlust allerdings als ein rein mechanischer zu betrachten sein. Wenn es nun aber sehr unwahrscheinlich ist, dass der ganze Silberverlust, der zuweilen bei Röstungen im Grossen sich herausstellt, seinen Grund in einer blos mechanischen Verflüchtigung habe, und auch die Resultate derjenigen Versuche im Kleinen nicht dafür sprechen, bei welchen ein Bildung von gas- oder dampfförmigen Röstproducten entweder gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge stattgefunden haben, wie z. B. bei Nr. 16, 17, 20, 21, 24—27 und 29—34, so ist wohl mit Gewissheit anzunehmen, dass das Silber selbst die Eigenschaft besitzt, unter gewissen Umständen flüchtig zu werden.

2) Der Silberverlust durch Verflüchtigung scheint einzutreten, wenn das im Erze befindliche Silber entweder aus seiner Verbindung mit Schwefel in den metallischen Zustand übergeht, oder schon als metallisches Silber höchst fein zertheilt vorhanden ist, oder als bereits gebildetes Oxyd in Verbindung mit Schwefelsäure wieder eine Zersetzung erleidet; er steigt am höchsten bei locker liegenden Substanzen, deren einzelnen Theile

wenig Zusammenhang zeigen und auch nicht geneigt sind zu sintern, weil dieselben von der atmosphärischen Luft leicht durchdrungen werden können, wie letzteres namentlich der Fall ist bei der Zinkblende Nr.: 5, 6, 11 und 12, dem Zinkoxyd Nr.: 24, 25 und 33, und dem fein gemahlenen Quarz Nr.: 26, 27 und 34.

Metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande (0,5 Gramme) auf einem Porzellanschälchen 1 Stunde lang in der mässig rothglühenden Muffel stehen gelassen, verlor nur 2,6 Procent, und schwefelsaures Silberoxyd, welches vorher geschmolzen worden war, sogar nur 1,6 Procent am Gewicht; letzteres zeigte nach dem Erkalten nur Spuren von metallisch ausgeschiedenem Silber.

3) Der Silberverlust steigt mit der Länge der Röstzeit, wenn zugleich die Temperatur zunimmt, wie aus den Versuchen im Kleinen Nr.: 3, 6, 9 und 12 hervorgehet.

4) Der Silberverlust wird erhöhet, wenn Eisenoxyd-Oxydul oder Kupferoxydul Gelegenheit finden, auf schwefelsaures Silberoxyd zerlegend einzuwirken; dies beweisen die Versuche Nr.: 30 und 32.

5) Der Silberverlust fällt höher aus, wenn das Silber als schwefelsaures Silberoxyd mit freien Metalloxyden oder fein zertheiltem Quarz einer längeren Glühhitze ausgesetzt wird, als wenn es als arsensaures oder antimonsaures Silberoxyd in diesen Substanzen fein zertheilt vorhanden ist, wie aus den Versuchen Nr.: 29 bis mit 40 hervorgehet. Der Grund hiervon ist der: dass das schwefelsaure Silberoxyd in fein zertheiltem Zustande bei starker Röstbitze, unter Zutritt von atmosphärischer Luft, eher zerlegt und in metallisches Silber umgeändert wird, als die andern beiden Silberoxydsalze, und vorzüglich eher als das arsensaure Silberoxyd, obgleich das Verhalten in hoher Temperatur in so fern ein anderes ist, als das antimonsaure Silberoxyd sehr rasch und die beiden andern Salze nur langsam zerlegt werden.

Wenn nun auch dies die Hauptumstände zu sein scheinen, unter welchen bei einem oxydirenden Rösten silberhaltiger Erze und Hüttenproducte bisweilen ein empfindlicher Silberverlust entsteht, so ist es doch sehr leicht möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass derselbe auch noch durch andere Ursachen herbeigeführt werden kann, die jedoch nur in der Praxis und

durch vergleichende Versuche im Kleinen aufgefunden werden können.

β) **Versuche über den Zustand, in welchem das Silber flüchtig wird.**

Was den zweiten Theil der obigen Frage betrifft: in welchem Zustande wird das Silber flüchtig? so habe ich darüber ebenfalls Versuche im Kleinen angestellt.

Bei den Versuchen zur Beantwortung des ersten Theils der betreffenden Frage ergab sich, dass der Silberverlust bei locker liegenden Substanzen höher ausfällt, als bei dichter liegenden; es wurden daher auch die Versuche zur Beantwortung des zweiten Theils dieser Frage unter Berücksichtigung des eben erwähnten Verhaltens auf folgende Weise ausgeführt:

1) Es wurden 3 Gramme fein zertheiltes Silber (wie zu obigen Versuchen dargestellt) dem Volumen nach mit gleichen Theilen fein gemahlenen Quarzes im Glasmörser sorgfältig gemengt; dieses Gemenge wurde in eine ½ Zoll weite und circa 2 Fuss lange Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und, nachdem die Stelle der Glasröhre, an welcher sich das Gemenge befand, des gleichmässigeren Erhitzens halber noch mit Platinblech umgeben worden war, bei horizontaler Lage der Röhre, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum mässigen Rothglühen (angehend starker Rösthitze) erhitzt, während zugleich aus einem Gasometer trocknes Wasserstoffgas langsam darüber wegströmte. Obgleich der Versuch in der angegebenen Weise eine ganze Stunde lang fortgesetzt wurde, wobei circa 6 Cubikfuss Gas nöthig waren, so konnten aber Zeichen, die eine Verflüchtigung von Silber verrathen hätten, durchaus nicht wahrgenommen werden.

2) Ein ganz auf dieselbe Weise mit Kohlenoxydgas angestellter Versuch führte zu demselben Resultat. Als aber

3) ein eben solches Gemenge mit Sauerstoffgas behandelt wurde, entstand sehr bald in der Nähe des Gemenges, nach dem offnen Ende der Glasröhre hin, ein schwacher matter Beschlag von graulich weisser Farbe, der sich nach und nach verstärkte und einige Zolle weit in der Röhre hinzog; später bildete sich derjenige Theil des Beschlags, welcher dem Gemenge am nächsten war, zu einem ringförmigen Metallspiegel aus. Als nach Beendigung des Versuches, zu welchem 1 Stunde

Zeit verwendet worden war, ein Theil des entstandenen Beschlags im Achatmörser zerrieben wurde, gab er sich als metallisches Silber zu erkennen, was auch eine Prüfung auf nassem Wege bestätigte. Die Stelle der Glasröhre, wo das Gemenge gelegen hatte, war sowohl unten als oben, und sogar links und rechts noch ein wenig darüber hinaus, von aufgenommenem Silberoxyde hell- bis dunkelgelb gefärbt worden; auch erschienen die untersten Partieen des Quarzes, welche die stärkste Hitze erlitten hatten, gefrittet und schwach gelb gefärbt.

4) Ein Gemenge von fein zertheiltem Silber und geglühtem Zinkoxyde auf dieselbe Weise, wie bei dem vorhergehenden Versuche mit Sauerstoffgas behandelt, gab im Allgemeinen dieselben Resultate; nur war der metallische Silberspiegel nicht so auffällig.

5) Wurde noch ein Versuch mit Silberoxyd unternommen, um zu erfahren, ob dasselbe, wenn es von Sauerstoffgas umgeben bis zum Glühen erhitzt wird, sich eben so, wie bei Zutritt von atmosphärischer Luft, schnell in metallisches Silber verwandelt. Es wurde dazu eine Quantität von ungefähr 4 Grammen ganz trocknen Silberoxyd's in eine Glasröhre gebracht, dieselbe an dieser Stelle, wie bei den andern Versuchen, mit Platinblech umlegt und, nachdem eine längere Zeit Sauerstoffgas in die Glasröhre geleitet worden war, das Silberoxyd bis zum Glühen erhitzt. Dabei ergab sich, dass das Silberoxyd sich in Sauerstoffgas eben so verhält wie in atmosphärischer Luft, indem es sich bei zunehmender Temperatur rasch in metallisches Silber umänderte. Als nun aber über das in porösem Zustande zurückgebliebene, schwach rothglühend gewordene metallische Silber noch eine Zeit lang Sauerstoff geleitet wurde, bildete sich ebenfalls, wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen, ein Beschlag von metallischem Silber, obgleich er weniger stark war. Auch zeigte die Glasröhre nach Beendigung des Versuches an der Stelle, wo das unverändert gebliebene Silber lag, von aufgenommenem Silberoxyd eine gelbe Farbe.

Da die letzteren drei Versuche deutlich beweisen, dass das Silber als Oxyd flüchtig wird, wenn es bei erhöhter Temperatur Gelegenheit hat, sich zu oxydiren, das flüchtig gewordne Oxyd aber da, wo die Temperatur niedriger ist, als an derjenigen Stelle, wo es gebildet wurde, seinen Sauerstoff wieder

abgiebt, so kann auch hieraus der Schluss gezogen werden: dass derjenige Theil des Silbers, welcher bei einer oxydirenden Röstung neben dem kleinen Antheile von Silber, welcher dem gewöhnlichen Flugstaube angehört, sich nicht als metallisches Silber, sondern, von einem gewissen Temperaturgrade an, der schon mit einer schwachen Rothglühhitze beginnt, als Oxyd entfernt, welches in freiem Zustande seinen Sauerstoff bei einer niedrigeren Temperatur wieder abgiebt, und sich in metallisches Silber verwandelt; dieses aber, da es sich in fast unendlich fein zertheiltem Zustande in den gas- und dampfförmig frei werdenden Röstproducten, sowie in den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials und der theilweise zersetzten atmosphärischen Luft eingemengt befindet, von denselben mit fortgenommen und, wenn es nach seinem Austritte aus dem Röstofen keine Gelegenheit findet, sich abzusetzen, mit in die Atmosphäre übergeführt wird [1]).

1) Die Resultate dieser letzteren drei Versuche bieten zugleich ein Anhalten zur Erklärung mancher zum Theil noch problematischen Erscheinungen dar: 1) Das Sprazen (Spritzen) des Silbers. Es ist zuerst von *Gay-Lussac* nachgewiesen und später von v. A. bestätiget worden, dass das Silber die Eigenschaft besitzt, in flüssigem Zustande (vorzüglich wenn es cupellirt wird) Sauerstoff aus der zuströmenden atmosphärischen Luft aufzunehmen und diesen so lange gebunden zu behalten, bis eine Temperaturerniedrigung eintritt. Findet eine langsame Abkühlung statt, und zwar so, dass das Silber an der Oberfläche nicht eher erstarrt, als in der Mitte, so entweicht der Sauerstoff, ohne eine besondere Erscheinung zu veranlassen; erfolgt die Abkühlung aber rasch, so dass das Silber auf der Oberfläche erstarrt, während es im Innern noch flüssig ist, so wird die erstarrte Rinde von dem im Innern noch enthaltenen Sauerstoff, der bei fortschreitender Abkühlung mit einem Male gasförmig frei wird, durchbrochen, und es erfolgt die bekannte Erscheinung des Sprazens. Man ist zwar bis jetzt nicht geneigt gewesen anzunehmen, dass dieser Sauerstoff an einen Theil des Silbers chemisch gebunden, und mit demselben als Silberoxyd in der ganzen Masse metallischen Silbers eben so vertheilt sei, wie z. B. Kupferoxydul im Gaarkupfer (wodurch das sogenannte „übergaare Kupfer“ entsteht); allein die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff bei hoher Temperatur, und die Zersetzung des bei hoher Temperatur entstandenen Silberoxydes in metallisches Silber und Sauerstoff bei abnehmender Temperatur, sprechen doch ganz dafür. 2) Wird eingeschmolzenes Feinsilber, welches während des Einschmelzens Gelegenheit gehabt hat, Sauerstoff aufzunehmen, in dünne Zaine oder Barren gegossen, so dass die Abkühlung sehr rasch erfolgt, so entweicht nur ein Theil des gebundenen Sauerstoffs, ein anderer aber bleibt zurück und ertheilt dem Silber eine solche Sprödigkeit, dass dasselbe unter dem Hammer oder zwischen Walzen Risse bekommt, oder wohl gar in Stücke zerbricht, ganz ähnlich wie übergaares Kupfer; es lässt sich daher auch annehmen, dass diese Eigenschaft durch eingemengtes Silberoxyd hervorgerufen wird. 3) Wird Feinsilber auf der Kapelle vor dem Löth-

Obgleich für gewöhnlich angenommen wird, dass schwefelsaures Silberoxyd bei hoher Temperatur nach vorhergegangenem Schmelzen, unter Entwickelung von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas, in metallisches Silber zerlegt werde, und man dieser Annahme zufolge auch glauben sollte, dass, wenn eine Verflüchtigung von Silber dabei stattfindet, dasselbe sich erst wieder auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft zum Theil oxydiren müsse: so tritt aber bei Röstungen im Grossen neben dem Umstande, dass das in hoher Temperatur gebildete Silberoxyd seinen Sauerstoff nur erst bei niederer Temperatur abgiebt, auch noch ein anderer Umstand mit ein, der diesem Verhalten entgegen wirkt, nämlich der, dass das Silberoxyd geneigt ist, bei hoher Temperatur sich mit anderen Substanzen mehr oder weniger leicht zu verbinden. Angenommen, es wäre irgend ein silberhaltiges Erz oder Hüttenproduct bereits soweit abgeröstet worden, dass sich das Silber als schwefelsaures Silberoxyd unter den andern Metalloxyden höchst fein zertheilt befände, und man verstärkte die Rösthitze so weit, dass eine Zerlegung des genannten Silberoxydsalzes stattfände, so würde dasselbe bei der vorhandenen hohen Temperatur nicht vollständig in metallisches Silber, sondern zum Theil auch in Silberoxyd übergehen. Wäre dasselbe nun mit Metalloxyden oder erdigen Theilen (Quarz, Erdensilikaten) in naher Berührung, mit denen es sich zu verbinden geneigt ist (ähnlich wie Kobaltoxyd mit Zinkoxyd, Thonerde etc.), so würde es auch bei Verminderung der Temperatur seinen Sauerstoff nicht abgeben, sondern als Oxyd mit diesen Substanzen in Verbindung bleiben. Davon geben nicht allein die Glasröhren, die zu den letzten drei Versuchen angewendet wurden, einen deutlichen Beweis, sondern man kann sich auch direct davon überzeugen, wenn man ein Gemenge von irgend einem feuerbeständigen Metalloxyde (Kupferoxyd, Eisenoxyd, Bleioxyd etc.) oder fein gemahlenem Quarz und

---

rohre eingeschmolzen und eine Zeit lang mit der Oxydationsflamme in glühendem Flusse erhalten, so überzieht sich ein Theil der blanken Oberfläche mit einer Kruste. Diese Erscheinung beruht jedenfalls auf einer Bildung von Silberoxyd, welches aber durch die rotirende Bewegung, in welcher sich das flüssige Silber befindet, an die Oberfläche kommt, daselbst einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt, und als ein Gemenge von metallischem Silber und Silberoxyd in unvollständig geschmolzenem Zustande oben auf schwimmt.

schwefelsaurem Silberoxyd, in einem Gewichtsverhältnisse von etwa 10:1 auf Thonscherben in der geheizten Muffel so lange stark glüht, bis alles beigemengte schwefelsaure Silberoxyd zersetzt ist und die geglühte, in den meisten Fällen ganz locker gebliebene, Masse dann auf chemischem Wege untersucht. Behandelt man dieselbe zuerst mit siedend heissem destillirten Wasser, so löst sich nichts auf, sobald das schwefelsaure Silberoxyd vollständig zersetzt ist; trocknet man hierauf das feine Pulver, übergiesst es in einem Becherglase mit concentrirter Salpetersäure und stellt das Glas locker bedeckt in ein erwärmtes Sandbad, so entwickeln sich weniger Dämpfe von Untersalpetersäure, als wenn eine dem Silberoxyde entsprechend gleiche Menge von Silber in metallischem Zustande direct mit Salpetersäure in der Wärme behandelt wird.

Was nun die Flüchtigkeit des Silberoxydes bei hoher Temperatur betrifft, so fragt es sich noch: ob dasselbe wirklich die Eigenschaft besitzt zu sublimiren, d. h. ohne Veranlassung eines andern Körpers flüchtig zu werden, oder ob erst eine solche Veranlassung dazu nöthig ist. *Malaguti* und *Durocher* sprechen in ihrer S. 114 angezogenen Abhandlung u. A. die Vermuthung aus, dass die Verflüchtigung des Silbers (des metallischen Silbers?) durch Dämpfe begünstiget werde; da aber die Versuche, welche sie mit schwach gerösteter Zinkblende in Retorten vorgenommen haben, insofern nicht dafür sprechen, als der bei längerem Glühen entstandene Gewichtsverlust der ganzen Masse zur sublimirten Silbermenge doch sehr gering war, so scheint die Verflüchtigung des Silbers wohl mehr ein chemischer gewesen zu sein. Lässt sich bei diesen Versuchen annehmen, dass das Silber in der schwach gerösteten Blende entweder schon als schwefelsaures Silberoxyd vorhanden war, oder beim Glühen der gerösteten Blende in der Retorte durch Einwirkung der aus gleichzeitig vorhandenem schwefelsauren Zinkoxyde frei gewordenen Schwefelsäure erst in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert, später aber in beiden Fällen, bei fortdauernder starker Hitze, nach und nach zerlegt wurde, so ist wahrscheinlich dabei Silberoxyd frei und flüchtig geworden, und hat an dem obern weniger heissen Theile der Retorte, unter Abgabe seines Sauerstoffs, das betreffende Sublimat von metallischem Silber veranlasst. Dass hierbei die gleichzeitig frei gewordenen Gase von schwefliger

Säure und Sauerstoffgas die Verflüchtigung des Silberoxydes begünstiget haben können, ist nicht zu bezweifeln; sie würden es aber allein nicht vermocht haben, wenn das Silberoxyd nicht selbst geneigt wäre, sich bei höher Temperatur zu verflüchtigen.

Dass das Silberoxyd in höherer Temperatur wirklich flüchtig ist, lässt sich aus den Resultaten der obigen, und zwar derjenigen Versuche entnehmen, bei denen höchst fein pulverförmige Gemenge von metallischem Silber und Zinkoxyd, sowie Silber und Quarz, in rothglühendem Zustande mit Sauerstoffgas behandelt wurden. Wäre das dabei entstandene Silberoxyd nicht von selbst flüchtig geworden, sondern hätte sich nur von dem schwachen Gasstrom mechanisch mit fortreissen lassen, so würde es, nach Abgabe seines Sauerstoffs, keinen ringförmigen Metallspiegel in der Glasröhre angesetzt haben; auch würden gleichzeitig feine Theile des Zinkoxydes oder des Quarzes mit fortgeführt worden sein, was jedoch nicht der Fall war. Dass aber der schwache Gasstrom zur Verflüchtigung mit beigetragen hat, beweisen die Glasröhren, die einige Zolle von dem Gemenge entfernt, noch mit einem graulich weissen Anflug von metallischem Silber versehen waren.

Berücksichtiget man nun diese Resultate bei der oxydirenden Röstung silberhaltiger Erze und Hüttenproducte im Grossen, so ist anzunehmen, dass der procentale chemische Silberverlust um so höher ausfallen wird, je höher die Temperatur ist, je lockerer sich die Substanz bei der Röstung hält, und je weniger Silberoxyd mit andern Körpern in Verbindung tritt. Diese Annahme findet auch in sofern Bestätigung, als mit Gewissheit vorausgesetzt werden kann, dass die in die Zwischenräume des auf dem Röstheerde liegenden Erzes oder Productes eindringende, und in denselben sich unter Abgabe von Sauerstoff fortbewegende, atmosphärische Luft die Verflüchtigung des, sich entweder aus schwefelsaurem Silberoxyd ausscheidenden, oder sich aus metallischem Silber auf Kosten derselben erst bildenden, Silberoxydes befördert.

f) Verhalten des Goldes in Schwefelmetallen, wenn dieselben oxydirend geröstet werden. — Goldverlust.

Enthalten die aus Schwefel- oder Schwefelarsen-Metallen bestehenden Erze oder Hüttenproducte neben Silber auch Gold, oder nur allein Gold, so scheidet sich dasselbe, während die übrigen Metalle in freie Oxydeoder in schwefelsaure und resp. arsensaure Metalloxyde übergehen, metallisch aus, und bleibt in fast unendlich fein zertheiltem Zustande in der Hauptmasse vertheilt zurück, weil bei der vorhandenen Temperatur weder der Sauerstoff der zutretenden atmosphärischen Luft, noch die bei der Röstung dampfförmig frei werdende Schwefelsäure oxydirend darauf einwirkt.

Da man nun bei Röstungen goldhaltiger Erze und Hüttenproducte im Grossen an manchen Orten die Erfahrung gemacht haben will, dass das Gold in Bezug auf Flüchtigkeit dieselbe Eigenschaft habe, wie das Silber, so dass man bei diesem Prozesse bedeutende Goldverluste, die nach *v. Tscheffkin* selbst bis zu 100 Procent steigen sollen, erleiden würde, so habe ich darüber ebenfalls verschiedene Versuche auf ähnliche Weise vorgenommen, wie über den beim Rösten von Silbererzen und silberhaltigen Hüttenproducten stattfindenden Verlust an Silber. Ich habe sowohl metallisches Gold in höchst fein zertheiltem Zustande (durch schwefelsaures Eisenoxydul aus seiner Auflösung ausgefällt und scharf getrocknet), als auch direct dargestellte goldreiche Verbindungen von Schwefel- und Arsenmetallen mit goldfreien Erzen und andern Substanzen kürzere und längere Zeit, sowie bei schwacher und starker Hitze geröstet, bin aber dabei zu dem Resultate gelangt, dass nur in solchen Fällen ein Verlust an Gold stattfindet, wenn die Röstung sehr lebhaft betrieben wird, und die flüchtigen Röstproducte in Gas- und resp. Dampfform feine Goldtheile mit fortreissen.

Auch hat *Winkler* [1]) durch Versuche im Kleinen gefunden, dass der Verlust an Gold beim Rösten goldhaltiger Gemenge nur gering ist.

Sollte vielleicht da, wo man einen sehr hohen Verlust an Gold beim Rösten erlitten zu haben geglaubt hat, die Ursache

---

1) *Lampadius:* Die neueren Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde in Nachträgen; Freiberg 1839, S. 58.

entweder in einer unrichtigen Durchschnittsprobe des gerösteten Erzes oder in einer ungenauen Gehaltsbestimmung gelegen haben? — *Aidarow* macht in einer Abhandlung über die Nichtverflüchtigung des Goldes beim Rösten der Rohsteine [1]) auf die Schwierigkeit aufmerksam, welche sich der Bestimmung des Goldes in goldhaltigen Substanzen auf trocknem Wege, d. h. durch Ansieden oder Schmelzen mit Probirblei und Abtreiben des dabei entstehenden goldhaltigen Bleies auf Kapellen, entgegenstellt, und weist nach, dass leicht ein Theil des Goldes dabei durch Hängenbleiben an den Wänden des Ansiedescherbens sowohl, als durch Eindringen in die Kapellenmasse mechanisch verloren gehen kann. Wenn auch ein solcher Verlust, bei möglichster Vermeidung der Umstände, unter welchen er hervorgerufen wird, nur sehr gering ausfällt, wie ich mich seit vielen Jahren schon überzeugt habe, so ist er doch in vorliegendem Falle zu berücksichtigen.

Dass ein merklicher Verlust an Gold nicht stattfindet, wenn göldische Silbererze auf trocknem Wege auf ihren Gehalt an Silber und Gold probirt werden, davon habe ich mich schon in den Jahren 1826 bis 1829 als Probirer zu überzeugen Gelegenheit gehabt; als Beweis hiervon wird folgendes Beispiel genügen. Das Königl. Oberbergamt zu Freiberg beehrte mich nämlich damals mit dem Auftrage: alle in Freiberger Revier gewonnenen und im Grossen aufbereiteten, vorzugsweise silberhaltigen Erze auf Gold zu probiren, und, nachdem dadurch nachgewiesen worden sei, welche von den verschiedenen Erzen sich in Bezug auf ihren Gehalt an Gold wohl zu einer besondern Verschmelzung auf göldisches Silber eignen dürften, dieselben nach ihrer Anlieferung zu den Schmelzhütten, ebenfalls auf ihren Goldgehalt zu untersuchen. Es wurden im Ganzen 2560 Centner dergleichen Erze, die grösstentheils von kiesiger Beschaffenheit waren, mit 650 Mark 5 Loth göldischem Silber in 110 Posten zu einer besondern Verschmelzung angeliefert und angesammelt. Von jeder dieser 110 Posten habe ich, zur directen Bestimmung des Goldgehaltes, 1 Pfund Erz in völlig trocknem Zustande zur Probe verwendet, und die Probe auf die Weise ausgeführt, dass ich das Erz zuerst auf einem, mit

1) Bergwerksfreund, Bd. XVIII, S. 1.

Thon schwach überzogenen, starken Eisenblech, dessen Ränder aufgebogen waren, über einem kleinen Zugofen unter behutsamen Umrühren abröstete, hierauf das geröstete Erz mit 1 Pfund feingekörntem, völlig goldfreiem Probirblei und den, der Beschaffenheit des Erzes entsprechenden, Verschlackungsmitteln in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel, bei einem zweistündigen Windofenfeuer einschmolz, das dabei erlangte silber- und goldhaltige Blei nebst den sich zuweilen noch mit ausgeschiedenen Steintheilen (Schwefelmetalltheilen) in der geheizten Muffel auf Probirscherben einer Verschlackung aussetzte, das an Silber und Gold dadurch angereicherte Blei auf einer nicht zu porösen Kapelle von Holzasche abtrieb, das goldhaltige Silber durch zweimalige Behandlung mittelst Salpetersäure schied, und das Gold durch Abtreiben mit ein wenig Probirblei zu einem Körnchen vereinigte. Der Gehalt an Gold stellte sich in den verschiedenen Erzen zu 0,3 bis 0,9 Grän pro Mark Feinsilber heraus, so dass auf obige 2560 Centner Erz oder auf die darin enthaltenen 650 Mark 5 Loth Silber, im Ganzen eine Mark 3 Loth 13,5 Grän Gold kamen.

Nach der Verschmelzung dieser Erze, wobei alle dabei entstandenen Zwischenproducte mit aufgearbeitet würden, habe ich das ausgebrachte göldische Silber geschieden, und dabei 1 Mark 4 Loth 4,5 Grän Feingold erlangt, welcher Betrag mit dem, wie er sich durch die einzelnen Proben herausgestellt hatte, so nahe übereinstimmt, wie man es nur verlangen kann.

g) Verhalten des Quecksilbers in Schwefelmetallen, wenn dieselben oxydirend geröstet werden.

Enthalten die zu röstenden Erze Schwefelquecksilber, als Zinnober, Quecksilberlebererz etc. beigemengt, oder mit anderen Schwefelmetallen chemisch verbunden, wie z. B. das quecksilberhaltige Fahlerz, so wird das Schwefelquecksilber bei der Röstung in gasförmige schweflige Säure und in Quecksilberdampf zerlegt, weil Quecksilber bei der zur Röstung erforderlichen Temperatur nicht oxydirt wird, und Quecksilberoxyd, wenn solches vorhanden wäre, in Quecksilberdampf und Sauerstoffgas zerfallen würde; aus diesem Grunde kann auch das in Erzen enthaltene, bei der Röstung dampfförmig frei werdende Quecksilber in zweckmässig eingerichteten Condensatoren (wor-

über weiter unten im sechsten Abschnitte speciell gesprochen werden soll) in metallischem Zustande aufgefangen werden.

Anders verhält es sich, wenn das Quecksilber an Chlor gebunden ist. Halb- und Einfach-Chlorquecksilber verdampfen noch unter der Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen. Beide Verbindungen treten aber an mehrere Metalle und Schwefelmetalle mehr oder weniger vollkommen ihren Gehalt an Chlor ab, wobei das Quecksilber entweder vollständig als Quecksilberdampf oder zum Theil auch als Halb-Chlorquecksilber oder Schwefelquecksilber flüchtig wird. Am vollständigsten wird das Chlorquecksilber durch trockne fixe Alkalien oder alkalische Erden zerlegt und das Quecksilber dampfförmig ausgeschieden.

h) Ueber den chemischen Vorgang bei der oxydirenden Röstung fein zertheilter Schwefelmetalle und deren Verbindungen in Flammöfen.

Anhaltungspunkte zur Erklärung des chemischen Vorganges.

Nimmt man die erörterten Gründe, auf welchen die längst bekannten Thatsachen bei der Röstung fein zertheilter, hauptsächlich aus Schwefelmetallen bestehender Erze und Hüttenproducte in Flammöfen beruhen, bei der Erklärung der Veränderungen, die die einzelnen Schwefelmetalle dabei erleiden, mit zu Hilfe, und benutzt dazu eine Zusammenstellung der Resultate, welche sich bei obigen Versuchen über die Bildung der Schwefelsäure aus schwefliger Säure, und über das Verhalten der Schwefelsäure zu Metallen, Metalloxyden und Schwefelmetallen ergeben haben, so hält es auch nicht schwer, sich eine richtige Vorstellung davon zu machen; fügt man dieser Zusammenstellung noch das Verhalten der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zu Kohlenstoff und denjenigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff mit bei, welche bei der Verbrennung des Brennmaterials die brennbaren Gase sowohl, als die gasförmigen Verbrennungsproducte desselben bilden, so kann auch bei solchen Röstungen, wo dergleichen gasförmige Producte auf die in der Röstung begriffenen Erze und Hüttenproducte einwirken, darauf mit Rücksicht genommen werden. Eine Zusammenstellung, wie die nachstehende, in welcher das Verhalten der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zu Kohlenstoff und zu den Verbindungen

desselben mit Sauerstoff und Wasserstoff mit aufgenommen worden (wie es theils schon aus der Chemie bekannt ist, theils von mir durch directe Versuche gefunden wurde), bietet alles dar, was zur Erklärung der bei der Röstung von Schwefelmetallen vorkommenden Erscheinungen etc. erforderlich ist.

Veränderungen der bei Röstprozessen sich bildenden schwefligen Säure und Schwefelsäure in erhöhter Temperatur.

α) Veränderung der gasförmigen schwefligen Säure in erhöhter Temperatur.

1) Schweflige Säure und Sauerstoff (der atmosphärischen Luft) vereinigen sich durch Contact zu Schwefelsäure (S. 96).

2) Schweflige Säure und sauerstoffreiche Metalloxyde verändern sich in Schwefelsäure und sauerstoffärmere Metalloxyde (S. 101).

3) Schweflige Säure für sich auf eine unveränderliche Contactsubstanz geleitet, zerfällt mehr oder weniger vollkommen in Schwefel und Schwefelsäure (S. 105).

4) Schweflige Säure auf fein zertheilte Metalle und Schwefelmetalle geleitet, zerfällt mehr oder weniger vollständig in Schwefel und Schwefelsäure (S. 103 u. 104).

5) Schweflige Säure und Kohlensäure wirken nicht auf einander ein.

6) Schweflige Säure und Kohlenoxydgas in dem Atom-Verhältnisse wie 1:2 wirken so auf einander ein, dass Schwefel dampfförmig ausgeschieden und Kohlensäure gebildet wird; ist das Verhältniss ein anderes, so bleibt entweder schweflige Säure oder Kohlenoxydgas übrig.

7) Schweflige Säure und Kohle in richtigem Verhältnisse bilden Kohlensäure unter Abscheidung von Schwefeldampf; ein Ueberschuss von Kohlenstoff giebt Veranlassung zur Bildung von Kohlenoxydgas.

8) Schweflige Säure und Wasserstoffgas in dem Atom-Verhältnisse wie 1:2 (Wasserstoff als Doppelatom angenommen) bilden Wasserdampf unter Abscheidung von Schwefeldampf.

9) Schweflige Säure und Kohlenwasserstoffgas im Minimo des Kohlenstoffgehaltes (Grubengas) in dem Verhältnisse wie 1:1 bilden, unter Abscheidung von Schwefeldampf, Wasserdampf und Kohlenoxydgas.

10) Schweflige Säure und Kohlenwasserstoffgas im Maximo des Kohlenstoffgehaltes (ölbildendes Gas) in dem Atom-Verhältnisse wie 3:2 bilden ebenfalls, unter Abscheidung von Schwefeldampf, Wasserdampf und Kohlenoxydgas.

β) Veränderung der dampfförmigen Schwefelsäure in erhöhter Temperatur.

1) Schwefelsäure auf Metalloxyde geleitet, die geneigt sind, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, oxydirt dieselben höher und verwandelt sich dabei in schweflige Säure (S. 110 sub 9).

2) Schwefelsäure dampfförmig in einen glühenden engen Raum geleitet, in welchen sie nur mit dem diesen Raum begrenzenden Flächen in Berührung kommt (z. B. durch eine glühende Porzellanröhre) zerfällt mehr oder weniger vollkommen in schweflige Säure und Sauerstoffgas (S. 95).

3) Schwefelsäure auf glühende Metalle geleitet, die geneigt sind, sich bei erhöhter Temperatur zu oxydiren, giebt an dieselben Sauerstoff ab, und verwandelt sich dabei in schweflige Säure (S. 109).

4) Schwefelsäure in hinreichender Menge auf glühende Schwefelmetalle geleitet, die auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen, giebt an dieselben 1 Atom ihres Sauerstoffgehaltes ab, verwandelt dieselben in Oxyde mit dem geringsten Gehalt an Sauerstoff und schweflige Säure, und sich selbst ebenfalls in schweflige Säure. Steht das Schwefelmetall auf einer hohen Schwefelungsstufe, so wird nebenbei Schwefel dampfförmig frei (S. 109 u. 110).

5) Schwefelsäure und Schwefeldampf in dem Atom-Verhältnisse wie 2:1 bilden schweflige Säure; bei zu wenig Schwefelsäure bleibt ein Theil des Schwefeldampfes unverändert (S. 111).

6) Schwefelsäure und Kohlensäure wirken nicht auf einander ein.

7) Schwefelsäure und Kohlenoxydgas in dem Atom-Verhältnisse wie 2:1 bilden schweflige Säure und Kohlensäure.

8) Schwefelsäure und Kohle in dem Atom-Verhältnisse wie 2:1 bilden schweflige Säure und Kohlensäure.

9) Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffgas im Minimo des Kohlenstoffgehaltes (Grubengas) in dem Atom-Verhältnisse wie 1:1 bilden, unter Abscheidung von Schwefeldampf, Wasserdampf und Kohlensäure.

10) Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffgas im Maximo des Kohlenstoffgehaltes (ölbildendes Gas) in dem Atom-Verhältnisse wie 3:2 bilden, unter Abscheidung von Schwefeldampf, Wasserdampf und Kohlensäure.

i) Beispiele zur Erklärung des chemischen Vorganges bei der oxydirenden Röstung von Schwefelmetallen.

Als Beispiele zur Erklärung der Veränderungen, die Schwefelmetalle in ziemlich fein zertheiltem Zustande bei ihrer Röstung erleiden, mögen diejenigen Schwefelmetalle dienen, welche am meisten, und zwar in der Regel in Verbindung mit einander, in diesem Zustande der Röstung unterworfen werden.

1) Einfach-Schwefeleisen, FeS. Dieses Schwefelmetall, welches oft einen Hauptbestandtheil mancher Hüttenproducte ausmacht, in denen Halb-Schwefeleisen, Halb-Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelzink etc. vorhanden sind, verwandelt sich in hinreichend fein zertheiltem Zustande bei vorsichtig geleiteter Röstung, d. h. bei einer Temperatur, die gerade hinreicht, um die Affinität des Schwefels sowohl, als die des mit dem Schwefel verbundenen Eisens zum Sauerstoff der zuströmenden atmosphärischen Luft rege zu machen, zuerst in schweflige Säure und Eisenoxydul; beide Oxydationsproducte erleiden aber, da fortwährend atmosphärische Luft herbeiströmt, sogleich nach ihrer Bildung wieder eine Veränderung, indem die schweflige Säure durch Berührung (durch Contact) mit dem gebildeten Eisenoxydul, auf Kosten der atmosphärischen Luft, mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure und das Eisenoxydul grösstentheils in Oxyd-Oxydul umgeändert wird; in dem Maasse, als sich Schwefelsäure bildet, wirkt dieselbe jedoch auf das Eisenoxyd-Oxydul oxydirend ein und verwandelt dasselbe, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in Eisenoxyd, während zugleich der unverändert gebliebene Theil des Eisenoxyduls sich mit einer entsprechenden Menge der sich bildenden Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet. Da aber eine solche Verbindung schon bei eintretender Rothglühhitze — die in Folge der Oxydation nach und nach von selbst entsteht — zersetzbar ist, indem die Hälfte der Schwefelsäure 1 Atom ihres Sauerstoffgehaltes an das Eisenoxydul abgiebt, dieses in Eisenoxyd und sich selbst in schweflige Säure um-

ändert, so wird auch sehr bald einfach schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, wobei 2 (Fe O, S O^3) in $Fe^2 O^3$, S O^3 + S O^2 zerfallen. Wird von dieser Zeit an die Temperatur absichtlich noch etwas mehr gesteigert, so wird das einfach schwefelsaure Eisenoxyd (da Eisenoxyd eine schwache Base ist), durch Abgabe seiner Schwefelsäure nach und nach ebenfalls in freies Eisenoxyd umgeändert. Trifft, während die einzelnen Theile der, in Folge der Gasentwickelung und der Veränderung des Aggregat-Zustandes locker (wollig) erscheinenden, Röstpost durch den Röstkrähl öfters in ihrer Lage verändert werden, die dampfförmig aufsteigende Schwefelsäure mit noch unoxydirten Schwefeleisentheilen oder mit Eisenoxyd-Oxydul zusammen, welches letztere zuweilen aus bereits gebildetem Eisenoxyd entsteht, wenn z. B. die Flamme des Brennmaterials bei neuem Schüren eine theilweise Reduction veranlasst, so wirkt sie oxydirend auf diese Verbindungen ein, ändert sich dabei in schweflige Säure um, und entweicht entweder als solche, oder wird, wenn sie noch in Berührung mit der in der Röstung begriffenen Substanz wieder mit atmosphärischer Luft zusammenkommt, abermals in Schwefelsäure umgeändert, so dass sie ebenfalls wieder oxydirend wirken kann, sobald sie Gelegenheit dazu findet. Die völlige Umänderung des an Schwefel gebundenen Eisens in Eisenoxyd geschieht daher bei der Röstung nicht direct durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, sondern indirect durch die sich bei diesem Prozesse bildende Schwefelsäure; weshalb auch Schwefeleisen, welches die zur Bildung von viel Schwefelsäure nöthige Menge an Schwefel enthält, sich leichter, vollständiger und in kürzerer Zeit durch Röstung in freies Eisenoxyd umändern lässt, als ein auf einer sehr niedrigen Schwefelungsstufe stehendes Schwefeleisen, wie z. B. der beim Verschmelzen silberarmer kiesiger Erze im Grossen entstehende Rohstein, welcher, wie S. 84 mitgetheilt wurde, hauptsächlich aus Fe^2 S + Fe S — zuweilen in etwas abweichenden Verhältnissen — besteht. Hierbei wird jedoch aber ebenfalls vorausgesetzt, dass die Temperatur im Anfange nur schwach sei, weil der Rohstein in Folge der Oxydation von selbst in stärkeres Glühen kommt; ebenso auch, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, wenn dieselben mit dem abzuröstenden Schwefeleisen in Berührung

kommen, frei von reducirend wirkenden Gasen oder kohligen Einmengungen sind.

Steht das Schwefeleisen auf einer hohen Schwefelungsstufe, wie namentlich der Schwefel- oder Eisenkies, Fe S^2, so entweicht während der Röstung ein Theil des Schwefels dampfförmig; derselbe verbrennt aber über der Röstpost, wo seine Dämpfe von atmosphärischer Luft getroffen werden, mit blauer Flamme zu schwefliger Säure. Da in Folge der grösseren Menge von Schwefel mehr Wärme frei wird, als bei dem Einfach-Schwefeleisen, so bildet sich auch mehr Schwefelsäure, die stark oxydirend auf das nebenbei entstehende Eisenoxyd-Oxydul einwirkt; auch verändert sich die im Anfange der Röstung entstehende geringe Menge schwefelsauren Eisenoxyduls viel rascher in einfach schwefelsaures Eisenoxyd und dieses wieder in viel kürzerer Zeit in freies Eisenoxyd, als bei der Röstung eines auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehenden Schwefeleisens. Soll daher aus Schwefelkies zu irgend einem Zwecke durch Röstung schwefelsaures Eisenoxydul oder Oxyd gebildet werden, so ist dem Schwefelkies erst in einem Schwefeltreibeofen beinahe das zweite Atom seines Schwefels durch Sublimation zu entziehen, so dass eine dem Magnetkiese entsprechende Verbindung zurückbleibt, die dann in gepochtem Zustande bei ganz vorsichtig geleiteter Röstung mehr schwefelsaure Oxyde des Eisens liefert, als reiner Schwefelkies.

Alles dieses gilt nur für eine solche Röstung des Schwefeleisens in fein zertheiltem Zustande, wenn es nicht an atmosphärischer Luft mangelt. Findet ein zu geringer Luftzug statt, so bildet sich weniger Schwefelsäure als erforderlich ist, um alles Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln; und es entsteht daher viel Eisenoxyd-Oxydul. Da nun dieses durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft allein nur sehr schwer vollständig in Oxyd umgeändert wird, so geht nicht allein die Röstung sehr langsam von statten, sondern es wird auch die beabsichtigte Oxydation nicht erreicht.

Die Röstung fein zertheilter Schwefelmetalle wird daher, wenn dieselben bei ihrer Oxydation selbst viel Wärme entwickeln, auch in einem muffelartig construirten Flammofen, bei welchem die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials den Röstraum von aussen nach innen gehörig zu

erhitzen vermögen, sowie in einem auf Gasfeuerung eingerichteten Flammofen, bei welchem eine möglichst vollständige Verbrennung der brennbaren Gase schon bei ihrem Eintritte in den Röstraum erfolgt, ohne grosse Aufmerksamkeit schneller vorwärts schreiten, als in einem Flammofen, der mit einer gewöhnlichen Rostfeuerung für Steinkohlen oder Braunkohlen versehen ist, wenn die brennenden Gase (die Flamme) noch zu viel brennbare Stoffe mit in den Röstraum bringen, und letzterer nicht die gehörige Hitze besitzt, welche zur Begünstigung einer schnellen und vollständigen Verbrennung dieser Stoffe erforderlich ist.

Ist das Schwefeleisen silberhaltig, so verwandelt sich das Silber bei sorgfältiger Röstung mehr oder weniger vollständig in schwefelsaures Silberoxyd; wird die Röstung aber so geführt, dass sich viel Eisenoxyd-Oxydul bildet, so kann leicht ein Theil desselben auf bereits entstandenes schwefelsaures Silberoxyd zerlegend einwirken, und es wird, ohne dass die Temperatur zu hoch zu sein braucht, der Silberverlust vermehrt (S. 120 sub 4).

In den meisten Fällen kommt es nicht darauf an, alle Theile eines Erzes oder Productes so weit abzurösten, dass sie vollständig in freie Oxyde umgewandelt werden; anders verhält es sich, wenn Gold vorhanden ist, welches nach der Röstung der betreffenden Substanz vielleicht durch Behandlung des mit Wasser schwach befeuchteten Röstproductes in zweckentsprechenden Gefässen mit Chlorgas in Dreifach-Chlorgold (Goldchlorid) umgeändert und als solches durch Wasser extrahirt werden soll. In diesem Falle muss die Röstung möglichst sorgfältig geleitet werden, d. h. es muss dieselbe anfangs bei schwacher, später aber bei verstärkter Hitze und nicht zu heftigem Luftzuge erfolgen, damit eine mechanische Verflüchtigung von Gold vermieden wird; es dürfen ferner keine Schwefelmetalltheile unzersetzt zurück bleiben, sondern es müssen alle Eisentheile, und auch diejenigen, welche durch die Pocheisen in das betreffende Erz oder Product gekommen sind, auf eine so hohe Stufe der Oxydation gebracht werden, auf welcher sie sich vom Chlorgase nicht verändern; auch dürfen in Wasser auflösliche Metalloxydsalze nicht mehr vorhanden sein.

Enthält das in der Natur vorkommende Schwefeleisen, wie namentlich der Schwefelkies und der Magnetkies, andere

Schwefelmetalle beigemengt, die durch eine Verschmelzung des betreffenden, vorher gerösteten Kieses über einen Schacht- oder Flammofen, in einem Producte — dem Rohstein — concentrirt werden sollen, wie z. B. Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelnickel etc., so darf die Röstung (wenn die genannten Kiese in Schlichform vorhanden sind und in einem Flammofen geröstet werden müssen) nicht so weit getrieben werden, dass das Schwefeleisen sich vollständig in freies Eisenoxyd umändert, sondern nur so weit, dass noch die zur Bildung von Rohstein nöthige Menge von Schwefeleisen zurück bleibt. Da aber gerade die genannten beiden Kiese sehr geneigt sind, schon bei mässiger Rothglühhitze unter lebhaftem Zutritt von atmosphärischer Luft sich leicht in fast freies Eisenoxyd umzuändern, so ergiebt sich von selbst, dass in vorliegendem Falle, zu Erreichung des angegebenen Zweckes (sobald derselbe aus gewissen Gründen nicht durch einen Zuschlag von ungeröstetem Kies erreicht werden soll oder kann) die Röstung etwas anders zu leiten und auszuführen ist, als wenn eine vollständige Abröstung beabsichtiget wird. Es muss, sowie die Oxydation des Kieses eingeleitet ist, das Feuer auf dem Roste des Feuerheerdes, als auch der Luftzug im Ofen durch den Schieber, bedeutend vermindert werden; durch die Menge der atmosphärischen Luft, welche man noch fort zutreten lässt, und durch die öftere oder seltenere Veränderung der Lage der einzelnen Kiestheile mit Hilfe des Röstkrähles etc. hat man es dann in seiner Gewalt, die Röstung dem Zwecke entsprechend auszuführen. Man erhält dabei ein Röstproduct, welches aus einem Gemenge von freiem Eisenoxyd, Eisenoxyd-Oxydul, schwefelsaurem Eisenoxyd und Oxydul und unzersetztem Schwefeleisen besteht und welches die anderen Schwefelmetalle entweder noch unzersetzt oder zum Theil oxydirt beigemengt enthält.

2) Halb-Schwefelkupfer, $Cu^2 S$, in fein zertheiltem Zustande, verwandelt sich bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zum Glühen und bei öfterer Veränderung der Lage seiner einzelnen Theile, anfangs in schweflige Säure und Kupferoxydul. Von diesen Oxydationsproducten ändert sich das erstere — die schweflige Säure — durch Contact auf Kosten eines Theils der zuströmenden atmosphärischen Luft zum Theil in Schwefelsäure um, und wirkt sogleich gemeinschaftlich mit dem Sauer-

stoff eines anderen Theils der atmosphärischen Luft auf das Kupferoxydul, sowie wahrscheinlich auch auf das noch unverändert vorhandene Schwefelkupfer oxydirend ein, wobei sie einen Theil des Kupferoxyduls in schwefelsaures Kupferoxyd, sich selbst aber zum Theil wieder in schweflige Säure verwandelt. Die auf diese Weise frei werdende schweflige Säure entweicht entweder als solche, wenn sie durch neu gebildete schweflige Säure verdrängt wird, oder sie ändert sich, wenn sie noch mit der Röstmasse in Berührung ist, auf Kosten der ununterbrochen zuströmenden atmosphärischen Luft abermals wieder mehr oder weniger vollkommen in Schwefelsäure um. Die Bildung der genannten Producte dauert so lange fort, als noch unzersetztes Schwefelkupfer in merklicher Menge in der Röstpost vorhanden ist; nimmt dieses aber soweit ab, dass alle frei werdende schweflige Säure sich in Schwefelsäure umändern und in Gemeinschaft mit dem Sauerstoff der zutretenden atmosphärischen Luft oxydirend wirken kann, so ändert sich noch ein merklicher Theil des vorhandenen Kupferoxyduls in freies und schwefelsaures Kupferoxyd um. So lange, als noch schweflige Säure in merklicher Menge gebildet wird, kann nicht alles Kupferoxydul in Kupferoxyd übergehen, weil die schweflige Säure die Eigenschaft besitzt, sich auf Kosten des Kupferoxydes in Schwefelsäure umzuändern (S. 102); man findet daher auch nach der Oxydation des Schwefelkupfers (der Abschwefelungsperiode) noch zwischen 20 und 30 Procent Kupferoxydul neben freiem und schwefelsaurem Kupferoxyd in dem Röstproducte. Das während der Röstung entstandene schwefelsaure Kupferoxyd wird, da Kupferoxyd zu den stärkeren Basen gehört, erst bei höherer Temperatur unter Abgabe seiner Schwefelsäure, theils als Schwefelsäure in Dampfform, theils als schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas, in freies Kupferoxyd umgewandelt. Da sich nun in dieser Zeit noch ziemlich viel Kupferoxydul in dem Röstproducte befindet, so wird dieses gleichzeitig durch einen Theil der frei werdenden Schwefelsäure in Gemeinschaft des Sauerstoffs der zutretenden atmosphärischen Luft mit in Kupferoxyd umgeändert. Derjenige Theil von Schwefelsäure, welcher unverändert entweicht, absorbirt aus den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials und der zuströmenden Luft Wasser, und bildet einen sichtbaren weissen Dampf. Wird die Temperatur bei einer

solchen Röstung nur nach und nach gesteigert, so dass ein Zusammenbacken oder Sintern (eine theilweise Schmelzung) nicht zu befürchten ist, so kann auch darauf gerechnet werden, dass in dem Röstproducte nur noch wenig rohe Schwefelkupfertheile mehr vorhanden sind. Wird dagegen sogleich anfangs eine zu starke Hitze angewendet und werden vielleicht die Schwefelkupfertheile auch nicht oft genug in ihrer Lage gestört, so tritt, da Halb-Schwefelkupfer ziemlich leicht schmelzbar ist, eine Sinterung ein, und es finden sich nach der Röstung mehr oder weniger zusammengesinterte Theile — sogenannte Röstgröbe — die noch unverändertes Schwefelkupfer und Kupferoxydul eingeschlossen enthalten. (Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man eine Probe der gesinterten Theile mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche nur das Kupferoxyd, nicht aber das Kupferoxydul und das Schwefelkupfer auflöst.) Zu den Bedingungen, unter welchen sich Halb-Schwefelkupfer durch Röstung in freies Kupferoxyd umändert, gehört aber auch noch die, dass, wenn die Röstung in einem Ofen geschieht, in welchen die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials unmittelbar vom Feuerungsraume aus gelangen, dieselben möglichst frei von reducirend wirkenden Gasen oder kohligen Einmengungen sein müssen, weil sonst ein Theil des bereits gebildeten Kupferoxydes leicht wieder zu Kupferoxydul reducirt werden kann.

Da im Grossen reines Halb-Schwefelkupfer selten der Röstung unterworfen wird, indem es der Hüttenmann in der Regel mit Verbindungen von verschiedenen Schwefelmetallen zu thun hat, und der beste Kupferstein oder Kupferlech stets aus einer Verbindung von $m\,Cu^2S, FeS$ besteht, so könnte hier in Frage kommen, ob eine Beimischung von Schwefeleisen auf die Umänderung des Halb-Schwefelkupfers in freies Kupferoxyd irgend einen Einfluss auszuüben im Stande sei? — S. 133 flg. ist mitgetheilt, dass Einfach-Schwefeleisen für sich geröstet, schon bei geringer Hitze grösstentheils in freies Eisenoxyd und wenig schwefelsaures Eisenoxydul, letzteres aber in Folge der bei der Oxydation frei werdenden Wärme zuerst in einfach schwefelsaures Eisenoxyd, und hierauf bei noch etwas mehr gesteigerter Hitze, unter Abgabe seiner Schwefelsäure, ebenfalls in freies Eisenoxyd umgeändert wird. Diesem Ver-

halten zufolge lässt sich vorstehende Frage *a priori* dahin beantworten: dass eine Beimischung von Einfach-Schwefeleisen nicht nur nicht nachtheilig sein kann, sondern die Röstung des Halb-Schwefelkupfers sogar befördern muss, indem die aus dem schwefelsauren Eisenoxyde frei werdende Schwefelsäure selbst mit zur Oxydation der in dieser Zeit noch vorhandenen Schwefelkupfertheile dient; was auch durch die Erfahrung im Grossen bestätigt wird.

Soll Kupferstein, wenn er silberhaltig ist behufs einer Entsilberung durch die *Ziervogel*'sche Extractionsmethode, in einem Flammofen so geröstet werden, dass die Schwefelmetalle von Kupfer und Eisen sich in freie Oxyde, und alle Schwefelsilbertheile sich in schwefelsaures Silberoxyd umändern, so müssen auch alle Bedingungen erfüllt werden, unter denen dies überhaupt möglich ist, und dahin gehören u. A. folgende:

a) Möglichste Reinheit des Kupfersteins von solchen Schwefelmetallen, die bei der Röstung sich entweder in schwefelsaure Metalloxyde umändern, und in diesem Zustande geneigt sind zu sintern und die vorhandenen Silbertheile einzuhüllen, wie dies namentlich bei einem merklichen Gehalte an Schwefelblei der Fall ist; oder die bei Abgabe ihres Schwefelgehaltes sich in Säuren umändern und in Berührung mit Schwefelsilber oder schwefelsaurem Silberoxyd (so lange als noch keine Schwefelsäure aus schwefelsaurem Kupferoxyd frei wird) leicht Silberoxydsalze bilden können, die in Wasser unauflöslich sind, wie dies geschieht, wenn merkliche Mengen von Schwefelarsen oder Schwefelantimon vorhanden sind, und in diesem Falle auch das anfangs entstandene arsensaure oder antimonsaure Silberoxyd durch dampfförmig frei werdende Schwefelsäure nicht vollständig in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert wird.

b) Möglichst feine Zertheilung des zu röstenden Steines, welche Bedingung am besten mittelst Mühlen erfüllt wird.

c) Zweckentsprechend construirte Flammöfen, in welchen die erforderliche Temperatur, wie solche nach und nach steigend, oder, wenn sich die Temperatur im Kupferstein in Folge lebhafter Oxydation von selbst erhöhet, fallend anzuwenden ist, mit Sicherheit hervorgebracht werden kann.

d) Wenn die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials in den Röstraum gelangen, müssen dieselben

frei von reducirend wirkenden Gasen oder russigen Theilen sein, weil sonst bei vorgerückter Röstung leicht Kupferoxydul und Eisenoxyd-Oxydul entsteht, welche Oxyde schon während der Röstung zerlegend auf bereits gebildetes schwefelsaures Silberoxyd einwirken können (S. 120 sub 4), und auch beim Auslaugen des schwefelsauren Silberoxydes mittelst Wasser, eine Ausfällung von metallischem Silber durch Kupferoxydul nicht zu vermeiden ist.

e) Dass die Röstung bei nach und nach gesteigerter Hitze gerade nur so lange fortgesetzt werde, bis das schwefelsaure Kupferoxyd, welches bei noch etwas niedrigerer Temperatur zerlegt wird, als schwefelsaures Silberoxyd, fast ganz in freies Kupferoxyd umgeändert ist; wovon man sich durch öfters von der heissesten Stelle des Ofens weggenommene Proben überzeugen kann, indem man dieselben in heissem Zustande in einer flachen Porzellanschale so lange mit reinem Wasser befeuchtet, bis die ersteren Portionen desselben durch die letzteren verdrängt werden, und bei schiefer Stellung der Schale durch ihre mehr oder weniger intensiv blaue Farbe von noch vorhandenen schwefelsauren Kupferoxydes zu erkennen geben, wie lange die Röstung noch weiter fortzusetzen ist. Zeigt endlich eine solche Laugprobe eine Lösung, die nur noch einen Stich ins Blauliche hat, und giebt mit einigen Körnchen reinen Kochsalzes einen dem Silbergehalte des Kupfersteins entsprechenden Niederschlag von Chlorsilber, so ist, bei der Voraussetzung, dass alle Theile der Röstpost von eben derselben Beschaffenheit sind, die Röstung als beendigt zu betrachten. Würde die Röstung bei derselben Temperatur, in welcher schwefelsaures Kupferoxyd zerlegbar ist, noch länger fortgesetzt, so würde dies eine theilweise Zerlegung des schwefelsauren Silberoxydes zur Folge haben, weil schwefelsaures Silberoxyd bei der Temperatur, bei welcher schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt wird, sich nur in dem Falle ganz unveränderlich zeigt, wenn es mit dampfförmiger Schwefelsäure in unmittelbarer Berührung ist. Aus diesem Grunde gehört zu den Bedingungen, unter welchen die Röstung eines solchen Kupfersteins zu einem erwünschten Resultate führt

f) auch die: dass die Röstpost während der Oxydation langsam gekrählt und nach Erforderniss geklopft und gewendet

werde, wenn der Ofen an der einen Stelle (namentlich in der Nähe der Feuerbrücke) heisser ist als an einer andern (hauptsächlich an der Fuchsseite); auch dass sie bei der Zerlegung des schwefelsauren Kupferoxydes und der Bildung des schwefelsauren Silberoxydes — dem sogenannten Gut- oder Todtrösten — öfterer durch einander geschoben, langsam gekrählt und einige Male gewendet werde.

Werden diese Bedingungen alle erfüllt, so wird der gut- oder todtgeröstete Kupferstein auch von einer solchen Beschaffenheit sein, dass er nach dem Absieben der vielleicht vorhandenen Röstgröbe, bei dem Auslaugen mittelst Wasser seinen Silbergehalt so vollständig abgiebt, als es überhaupt bei einem so einfachen Prozesse zu verlangen ist. In Betreff des Silberausbringens ist jedoch noch zu erwähnen, dass die Röstung nicht ganz ohne Verlust an Silber bewirkt werden kann, weil ausser der gewöhnlichen Flugstaubbildung, die einen mechanischen Silberverlust veranlasst, es beim Gut- oder Todtrösten auch nicht zu vermeiden ist, dass an der Oberfläche der Röstpost hie und da Theile des gebildeten schwefelsauren Silberoxydes zerlegt werden und in Folge einer solchen Zerlegung etwas Silber verflüchtiget wird (S. 126). Ein solcher Verlust kann, bei einem Silbergehalte von etwa 30 Pfundtheilen im 100pfündigen Centner (10,56 Loth im 110pfündigen Centner) rohen Kupfersteins, bis auf mehrere Procente steigen; weshalb der Röstofen auch mit solchen Condensatoren in Verbindung gebracht sein muss, in welchen nicht nur die als Flugstaub mechanisch mit fortgerissenen feinen silberhaltigen Kupfersteintheile aus allen Perioden der Röstung, sondern auch die durch Verflüchtigung fortgegangenen Silbertheile so vollständig als nur möglich wieder aufgefangen werden können.

3) Schwefelzink, Zn S, (schwefeleisenfreie Zinkblende) in ziemlich fein gepochtem Zustande verwandelt sich in der Glühhitze zuerst in schweflige Säure und Zinkoxyd. Geschieht die Röstung bei schwacher Rothglühhitze und öfterer Veränderung der Lage der einzelnen Theile, so dass die Oxydation beider Bestandtheile der Zinkblende langsam von statten geht, und die Entwickelung von schwefliger Säure nicht zu lebhaft ist, so ändert sich ein Theil der letzteren durch Contact, auf Kosten der zutretenden atmosphärischen Luft, sogleich in Schwefel-

säure um; diese tritt, vorzüglich wenn die Röstpost stark ist und eine dicke Lage bildet, zum Theil mit einem Theile des entstandenen Zinkoxydes, da dasselbe grosse Verwandtschaft zur Schwefelsäure zeigt, in Verbindung, und es entsteht neben freiem Zinkoxyd auch einfach- und viertel (neutrales und basisches) schwefelsaures Zinkoxyd (S. 87); ein anderer Theil der gebildeten Schwefelsäure wirkt gleichzeitig mit dem Sauerstoff der zutretenden atmosphärischen Luft oxydirend ein. Wird dagegen die Oxydation des Schwefelzinkes bei etwas höherer Temperatur und starkem Luftzutritt vorgenommen, (was insofern ohne Bedenken geschehen kann, als das Schwefelzink bei seiner Unschmelzbarkeit durchaus keine Neigung zum Sintern zeigt, sobald es nicht andere Rücksichten verbieten, z. B. wenn die Blende Silber enthält, welches gewonnen werden soll,) so bildet sich bei lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure verhältnissmässig weniger Schwefelsäure und mithin auch weniger schwefelsaures Zinkoxyd, dagegen aber mehr freies Zinkoxyd. Erreicht die Temperatur diejenige Höhe, bei welcher viertelschwefelsaures Zinkoxyd in freies Zinkoxyd umgewandelt wird, so ist eine Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd während der Röstung nicht gut möglich, und das vielleicht bei niedrigerer Temperatur gebildete schwefelsaure Zinkoxyd wird gleichzeitig zum Theil mit zerlegt, wobei die frei werdende Schwefelsäure zur Oxydation der noch vorhandenen Schwefelzinktheile beiträgt; es wird also in diesem Falle hauptsächlich nur freies Zinkoxyd gebildet.

Enthält das Schwefelzink mehr oder weniger Schwefeleisen, wie namentlich die schwarze Zinkblende, Fe S + 3 Zn S, so ändert sich dieses bei der Röstung, sobald die Temperatur nicht zu hoch, der Luftzutritt aber stark genug ist, in freies Eisenoxyd um; ist dagegen die Temperatur sehr hoch und der Luftzutritt verhältnissmässig zu gering, so bildet sich leicht Eisenoxyd-Oxydul, welches, da es in hoher Temperatur erweicht, eine theilweise Sinterung veranlassen kann.

Aus vorstehendem Verhalten der Zinkblende, der eisenfreien sowohl, als der eisenhaltigen, wenn sie in gepochtem Zustande, behufs einer Zugutemachung auf Zink, geröstet werden soll, geht hervor, dass auch zweckentsprechende Röstöfen angewendet werden müssen, in welchen die vorstehenden Bedingungen —

eine gerade hinreichend hohe Temperatur und gehöriger Zutritt von atmosphärischer Luft — erfüllt werden können, unter denen das Schwefelzink hauptsächlich nur in freies Zinkoxyd, und eine Beimischung von Schwefeleisen in der Zinkblende, in freies Eisenoxyd umzuändern ist. Ausser gewöhnlichen Flammöfen, die entweder mit festen oder gasförmigen Brennmaterialien so geheizt werden, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte derselben in den Röstraum, und aus diesem, gemeinschaftlich mit den bei der Röstung frei werdenden Säuren des Schwefels, in die Esse oder vorher erst in Flugstaubkammern treten, wendet man zur Gewinnung von Schwefelsäure auch solche Oefen an, die von Aussen in der Art geheizt werden, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials gar nicht in den Röstraum gelangen, und daher die Säuren des Schwefels für sich abziehen können (S. 34 bis 36). Soll alle bei der Röstung frei werdende schweflige Säure zur Erzeugung von Schwefelsäure benutzt werden, so wendet man einen Ofen an, der aus reihenweise angeordneten, gemauerten, durch dünne Böden getrennten, Abtheilungen besteht, welche letztere von aussen geheizt werden. Die zur Röstung erforderliche atmosphärische Luft führt man am zweckmässigsten bei jeder einzelnen Abtheilung durch Hilfe eines schwachen Gebläses ein, und hält die Eintragsöffnung verschlossen, damit alle schweflige Säure, mit der vielleicht nebenbei frei werdenden Schwefelsäure, durch eine an der hintern Seite der Muffel befindliche Oeffnung abziehen und durch einen Kanal nach dem zur Umänderung in Schwefelsäure aufgestellten Apparat gelangen kann. Da aber während der Röstung die gröblich gepochte Blende von Zeit zu Zeit aufgerührt oder gekrählt werden muss, so ist in der Thür, welche die Eintragsöffnung verschliest, eine kleine Oeffnung angebracht, durch welche der eiserne Stiel des Röstkrähles bequem hin und her bewegt, und auf diese Weise der Krähl selbst, welcher sich stets im Ofen und zwar in der Zeit, in welcher nicht gekrählt wird, an der vorderen Seite befindet, in dem Erze — der Blende — nach allen Seiten hingeschoben und wieder zurückgezogen werden kann.

Wird Zinkblende in Form kleiner Stücke, von der Grösse der Erbsen und darüber, in einem Flammofen geröstet, so ist der chemische Vorgang bei der Umänderung der resp. Schwefelmetalle in freie Metalloxyde derselbe, wie bei der Röstung

dieses Erzes in Form grösserer Stücke in Stadeln oder Schacht-Röstöfen, worüber weiter unten gesprochen werden soll.

Wenn nun S. 115 u. 117 nachgewiesen worden ist, dass silberhaltige Zinkblende bei längerer und stärkerer Röstung einen nicht unbedeutenden Verlust an Silber erleidet, der bei fein gepochter Blende sich am höchsten herausstellt, so ist, zur Vermeidung eines hohen Silberverlustes, bei der Röstung auch nur die gerade nöthige Temperatur (mässige Rothglühhitze) anzuwenden.

4) Schwefelblei (Bleiglanz), Pb S, in ziemlich fein gepochtem Zustande vorsichtig erhitzt, verwandelt sich zuerst in Bleioxyd (vielleicht auch nur in Bleisuboxyd, Pb^2 O) und schweflige Säure. Obgleich letztere wegen der langsamen Oxydation des Schwefelbleies nicht in grosser Menge frei wird und daher der atmosphärischen Luft gehöriger Zutritt gestattet ist, so verwandelt sie sich wegen der sehr niedrigen Temperatur doch nur zum Theil durch Contact auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft in Schwefelsäure, und es entsteht, da die gebildete Schwefelsäure sich mit einem Theile des Bleioxydes verbindet (oder wenn Bleisuboxyd gebildet worden ist, die Schwefelsäure dasselbe augenblicklich in Bleioxyd umändert und die noch unverändert gebliebene Schwefelsäure mit einem Theile desselben in Verbindung tritt), viel weniger schwefelsaures Bleioxyd als freies Bleioxyd. 100 Gewichtstheile reinen Bleiglanzes mit aller Vorsicht vollständig abgeröstet, nehmen 3 Procent an Gewicht zu und bilden eine hellgelbe Masse, welche besteht aus:

66,3 freiem Bleioxyd und.
36,7 schwefelsaurem Bleioxyd,
103,0.

Anders verhält es sich, wenn Schwefelblei mit andern Schwefelmetallen, die bei ihrer Röstung viel schweflige Säure entwickeln, gemengt ist. Röstet man z. B. ein Gemenge von 50 Gewichtstheilen Bleiglanz und 50 Gewichtstheilen Schwefelkies vorsichtig ab, so findet zwar ein Gewichtsverlust von 10 Procent statt, aber es wird mehr Schwefelsäure und mithin auch verhältnissmässig mehr schwefelsaures Bleioxyd gebildet; denn die geröstete Masse ist zusammengesetzt aus:

18,3 freiem Bleioxyd,
38,5 schwefelsaurem Bleioxyd, und
33,2 Eisenoxyd.
90,0.

Auch stellt sich schon ein anderes Verhältniss zwischen freiem Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd heraus, wenn der Bleiglanz nur eine geringe Menge anderer Schwefelmetalle eingemengt enthält. Ich hatte vor einiger Zeit Gelegenheit von einem auf dem obern Heerde der Doppelöfen zu Bleiberg in Kärnthen gerösteten Bleiglanzschliche, welcher eine zum Theil zusammengebackene, hellgraue poröse Masse bildet und, nach dem Zerklopfen, auf den unteren Heerd mit etwas Kohle zur Reduction, oder zum Ausschmelzen des Bleies gelangt, mit der gütigen Erlaubniss eines der dortigen Herren Beamten an Ort und Stelle ein Pröbchen mir anzueignen, und solches dann auf seine Bestandtheile chemisch zu untersuchen. Dabei fand ich, dass die vollständig durchgerösteten, und von anhängenden metallischen Bleikügelchen (die jedenfalls durch gegenseitige Zersetzung von Bleioxyd und Schwefelblei entstanden waren) vollkommen befreieten Theile dieser kleinen Probe in 100 Gewichtstheilen zusammengesetzt waren, aus:

15,4 Gewth. Schwefelsäure,
76,9 „ Bleioxyd,
5,4 „ Zinkoxyd, und
2,1 „ Eisenoxyd.
99,8.

Nimmt man an, dass bei einer so vorsichtigen Röstung, wie sie in Bleiberg betrieben wird, das Zinkoxyd etwa 2 Procent Schwefelsäure gebunden zurückbehalten hat, so bleiben 15,4 — 2,0 = 13,4 Procent Schwefelsäure für das Bleioxyd. Da nun 100 Gewichtstheile schwefelsaures Bleioxyd aus 73,6 Pb O und 26,4 SO^3 bestehen, so müssen die 13,4 Procent Schwefelsäure mit 26,4 : 73,6 = 13,4 : x Bleioxyd verbunden gewesen sein.

Wenn nun für $x = \frac{73{,}6 \times 13{,}4}{26{,}4} = 37{,}4$ Bleioxyd gefunden werden, so bilden diese mit 13,4 Schwefelsäure zusammen 50,8 Procent schwefelsaures Bleioxyd; und es bleiben daher 76,9 — 37,4 = 39,5 Procent Bleioxyd in freiem Zustande übrig.

Der geröstete Bleiglanzschlich dürfte demnach zusammengesetzt zu betrachten sein, aus:

39,5	Gewth.	freiem Bleioxyd,
50,8	„	schwefelsaurem Bleioxyd,
7,4	„	freiem und schwefelsaurem Zinkoxyd und
2,1	„	Eisenoxyd.
99,8	wie oben.	

Der Gehalt an Zinkoxyd und Eisenoxyd deutet auf eine Beimengung von Zinkblende und Schwefelkies. Da nun diese Schwefelmetalle reicher an Schwefel sind als Bleiglanz, und dieselben deshalb bei der Röstung verhältnissmässig mehr schweflige Säure entwickeln, die sich durch Contact auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft ebenfalls zum Theil in Schwefelsäure umändert, so geht daraus hervor, dass in diesem Falle auch mehr schwefelsaures Bleioxyd gebildet werden muss, als wenn der Bleiglanz frei von andern Schwefelmetallen ist.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass das schwefelsaure Bleioxyd, welches bei der Röstung gebildet wird, nicht, wie manches andere schwefelsaure Metalloxyd, durch erhöhte Temperatur allein zerlegt werden kann; es ist dies ein Verhalten, welches für eine weitere metallurgische Behandlung eines solchen Röstproductes in manchen Fällen erwünscht ist, in manchen andern aber auch wieder sehr ungern gesehen wird. Eine Zerlegung des schwefelsauren Bleioxydes, die zuweilen mit einer Ausscheidung von metallischem Blei verbunden ist, findet ohne Einwirkung von Kohlenstoff nur dann statt, und zwar unter Entwickelung von schwefliger Säure, wenn dasselbe bei erhöhter Temperatur mit Schwefelblei oder einigen andern Schwefelmetallen in unmittelbarer Berührung ist.

5). Schwefelwismuth (Wismuthglanz), Bi^2S^3, verhält sich, wie bereits S. 87 angegeben ist, bei der Röstung sehr ähnlich wie Schwefelblei (Bleiglanz). Nur ist hier noch zu bemerken, dass 100 Gewichtstheile Schwefelwismuth sich bei der Röstung, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in 101,5 Gewichtstheile eines hellgrauen Pulvers verwandeln, welches besteht aus:

29,8	Gewth.	freiem Wismuthoxyd und
71,7	„	einfach schwefelsaurem Wismuthoxyd,
101,5	Gewichtstheile wie oben.	

Der chemische Vorgang bei der Röstung ist derselbe, wie beim Schwefelblei.

6) Schwefelsilber, Ag S, in fein zertheiltem Zustande, verwandelt sich schon bei ganz mässiger Rothglühhitze in schweflige Säure und metallisches Silber; letzteres bleibt aber von einer solchen Beschaffenheit zurück, dass man es im Mörser fast zu Pulver zerreiben kann. Metallisches Silber entsteht deshalb, weil dieses Metall durch alleinige Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft sich nicht, wie viele andere Metalle, leicht oxydirt, auch Silberoxyd in erhöhter Temperatur seinen Sauerstoff abgiebt und sich in metallisches Silber umändert. Obgleich die sich bildende schweflige Säure, während sie noch mit dem frei werdenden Silber in Berührung ist, sich auf Kosten der atmosphärischen Luft zum Theil in Schwefelsäure umändert, so ist die Menge derselben aber nicht ausreichend, um das metallisch frei werdende Silber oxydiren und zugleich in schwefelsaures Silberoxyd umändern zu können. Schwefelsaures Silberoxyd kann nur in dem Falle entstehen, wenn Schwefelsäure dampfförmig in hinreichender Menge direct auf glühendes fein zertheiltes metallisches Silber oder Schwefelsilber einwirkt (S. 109 u. 110), wo, wie auf nassem Wege, das sich bildende Silberoxyd sich auch sogleich mit Schwefelsäure verbinden kann.

Findet bei länger fortgesetzter Röstung wieder eine theilweise Zersetzung des schwefelsauren Silberoxydes, entweder durch Einwirkung von Metalloxyden die geneigt sind sich höher zu oxydiren, oder in Folge sehr feiner Vertheilung unter andern Metalloxyden oder erdigen Substanzen, bei erhöhter Temperatur statt, so kann leicht ein Theil des Silbers durch Verflüchtigung verloren gehen (S. 113 etc.).

7) Schwefelquecksilber, Hg S, wie es als Zinnober, Quecksilberlebererz etc. in erdigen Massen eingemengt, z. B. zu Idria zum Theil in Flammöfen zur Röstung gelangt (mit welchem Prozesse zugleich die Gewinnung des Quecksilbers in metallischem Zustande verbunden ist), wird durch Einwirkung der heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials dampfförmig frei, aber durch den Sauerstoff der ausserdem noch zuströmenden atmosphärischen Luft in schweflige Säure und Quecksilberdampf zerlegt. Diese Zersetzungsproducte gelangen,

wie weiter unten im sechsten Abschnitte specieller angegeben werden soll, in zweckentsprechend eingerichtete Condensatoren, in welchen sich die Quecksilberdämpfe zu metallischem Quecksilber verdichten, während die schweflige Säure mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials in die Atmosphäre übergeht. Fehlt es zur Zersetzung der freiwerdenden Schwefelquecksilberdämpfe an Sauerstoff, während dieselben zur Zersetzung noch heiss genug sind, so geht leicht ein Theil derselben unverändert mit in die Condensatoren über und verdichtet sich daselbst.

Ist Schwefelquecksilber mit andern Schwefelmetallen chemisch verbunden, wie dies namentlich bei quecksilberhaltigen Fahlerzen der Fall ist, deren Zusammensetzung durch die chemische Formel $4(Cu^2 S, Fe S, Hg S, Zn S), Sb S^3$ ausgedrückt werden kann, so scheidet sich bei der Röstung solcher Erze in einem Flammofen schon in der ersten Zeit der Röstung, neben andern gas- und dampfförmigen Röstproducten (schweflige Säure, antimonige Säure etc.), auch das Quecksilber dampfförmig aus, sobald es nicht an Hitze und Sauerstoff zur Zerlegung des Schwefelquecksilbers mangelt; im Gegentheil geht ein grosser Theil des letzteren unzersetzt mit fort. Bei einer derartigen Röstung wird es daher kaum möglich sein, das im Erze vorhandene Quecksilber nebenbei durch Condensation vollständig metallisch zu gewinnen, weil, wegen der Gegenwart von Schwefelantimon, die Röstung nur bei sehr gelinder Hitze eingeleitet werden darf. Es wird daher immer zweckmässiger sein, dergleichen Erze in Stadeln auf die Weise behufs der Gewinnung des Quecksilbers zu rösten, wie man zu Altwasser bei Schmölnitz in Ungarn verfährt, worüber unten im sechsten Abschnitte der gegenwärtigen Schrift weiter gesprochen werden soll.

B. Ueber die Bildung und das Verhalten der Arsensäure und der arsensauren Metalloxyde beim Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte.

Erinnert man sich an das Verhalten des metallischen Arsens in Bezug auf seine Oxydationsfähigkeit in erhöhter Temperatur, so weiss man, dass dasselbe, wenn es bei lebhaftem Zutritt von atmosphärischer Luft erhitzt wird, sich, ohne zu schmelzen, nur

in arsenige Säure, und, bei zu geringer Hitze und zu wenig Luftzutritt, in arsenige Säure und Arsensuboxyd umändert; es liegt daher auch die Vermuthung sehr nahe, dass die Bildung von Arsensäure und arsensauren Metalloxyden, wozu die oben S. 89 flg. sub 12 bis 15 aufgestellten Beispiele zum Anhalten dienen können, ebenfalls, wie die Bildung der Schwefelsäure und der schwefelsauren Metalloxyde, theils auf einer Vereinigung der bei der Röstung eben frei werdenden arsenigen Säure mit einem Theile des Sauerstoffs der zutretenden atmosphärischen Luft, durch Berührung mit der in der Röstung begriffenen Substanz, theils auf einer Aufnahme von Sauerstoff aus Metalloxyden, und theils auch, ähnlich wie bei der schwefligen Säure, auf einer Zersetzung der arsenigen Säure in Arsensäure und metallisches Arsen oder Arsensuboxyd beruhe. Um hierüber näheren Aufschluss zu erlangen, habe ich mehrere Versuche im Kleinen angestellt.

a) Versuche über Bildung von Arsensäure aus arseniger Säure auf Kosten der atmosphärischen Luft.

Zuerst habe ich auf ganz ähnliche Weise, wie bei den Versuchen über Bildung von Schwefelsäure (S. 98), auf verschiedene Metalloxyde, die ich in hinreichend starken und weiten Glasröhren bis zum anfangenden Glühen erhitzte, Dämpfe von arseniger Säure und zugleich atmosphärische Luft geleitet, und, nachdem eine solche Behandlung längere Zeit fortgesetzt worden war, die Metalloxyde direct auf einen Gehalt an Arsensäure untersucht. Die Untersuchung geschah auf die Weise, dass ich jedes der behandelten Oxyde entweder mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirte, die Flüssigkeit vom Rückstande abgoss, dieselbe mit Aetzkaliauflösung im Ueberschuss versetzte, und so lange stark erwärmte, bis eine Zersetzung des betreffenden Metalloxydsalzes erfolgt sein konnte, oder nach Befinden das mit arseniger Säure behandelte Metalloxyd sogleich mit einer verdünnten Auflösung von Aetzkali digerirte. Nach erfolgter Filtration wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss, sowie mit einigen Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt und die schwach saure Flüssigkeit tropfenweise mit Aetzammoniak neutralisirt; ein rother Niederschlag (arsensaures Silberoxyd) zeigte die

Gegenwart von Arsensäure und ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd) die Gegenwart von arseniger Säure an. Die Versuche führten zu nachstehenden Resultaten.

1) Eisenoxyd, $Fe^2 O^3$, verwandelte sich in basisch arsensaures Eisenoxyd.

2) Kobaltoxyd, $Co^2 O^3$, änderte sich in pfirsichblüthrothes basisch arsensaures Kobaltoxydul um.

3) Nickeloxydul, Ni O, änderte sich in apfelgrünes basisch arsensaures Nickeloxydul um.

4) Kupferoxyd, Cu O, verwandelte sich in theils schwarzes, theils grünes arsensäurehaltiges Kupferoxyd.

5) Bleioxyd, Pb O, zeigte nach dem Erkalten eine gelblichgraue Farbe und bestand aus basisch arsensaurem Bleioxyd und ein wenig metallischem Blei.

Aus den Resultaten dieser Versuche geht deutlich hervor, dass die arsenige Säure geneigt ist, in Berührung mit glühenden Metalloxyden, auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft sich in Arsensäure umzuändern und eine Bildung von arsensauren Metalloxyden zu veranlassen.

b) Versuche über die Bildung von Arsensäure, theils durch Oxydation der arsenigen Säure auf Kosten verschiedener freier Metalloxyde sowohl, als auch bei Gegenwart von schwefelsauren Metalloxyden auf Kosten der gebundenen Schwefelsäure, theils durch Berührung mit starren unveränderlichen Substanzen, und zwar in beiden Fällen bei Abschluss von atmosphärischer Luft.

Eine andere Reihe von Versuchen über Bildung von Arsensäure habe ich auf die Weise angestellt, dass ich zu jedem einzelnen Versuche eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre anwendete, in dieselbe zuerst arsenige Säure in Pulverform schüttete, diese dem Volumen nach mit einer gleichen bis doppelten Menge von derjenigen Substanz bedeckte, mit welcher ich die Prüfung vornahm, hierauf zuerst in der Flamme einer Spirituslampe den obern Theil der Substanz und dann diese und die arsenige Säure zugleich so erhitzte, dass letztere nach und nach dampfförmig in die Zwischenräume der ersteren eindringen und hindurchströmen musste, während dieselbe glühend

war. Ausser verschiedenen freien und schwefelsauren Metalloxyden wählte ich noch eine andere sauerstoffhaltige Substanz, die gegen feuerbeständige Basen in hoher Temperatur selbst als Säure auftritt, und weder Sauerstoff an arsenige Säure abgiebt, noch sich mit Arsensäure verbindet, nämlich Kieselerde in Form feinen Sandes. Die Versuche, die sich zugleich auf eine chemische Prüfung der behandelten Substanzen erstreckten, lieferten folgende Resultate.

1) Bleioxyd, Pb O, in doppelter Menge angewendet, verwandelte sich in basisch arsensaures Bleioxyd, Bleisuboxyd und wenig metallisches Blei. Wurden dagegen gleiche Mengen von arseniger Säure und Bleioxyd angewendet, so änderte sich letzteres sehr bald in arsensaures Bleioxyd um, schmolz mit dem noch nicht flüchtig gewordenen Theile der arsenigen Säure zur fast klaren Flüssigkeit, während Arsensuboxyd mit braunschwarzer Farbe und ohne Glanz sich als Sublimat ziemlich weit über der geschmolzenen Masse an das Glas ansetzte. Als das geschmolzene, unter der Abkühlung gelb und glasartig gewordene arsensaure Bleioxyd im Achatmörser gepülvert, mit Wasser gekocht, und die klare von Bleioxyd völlig freie Flüssigkeit, nachdem sie mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert worden war, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und hierauf mit Aetzammoniak neutralisirt wurde, entstand ein rothgelber Niederschlag von arsenigsaurem und arsensaurem Silberoxyd, zum Beweis, dass ausser arseniger Säure auch Arsensäure in freiem Zustande mit vorhanden war.

2) Schwefelsaures Bleioxyd, Pb O, S O^3, verwandelte sich, unter starker Entwickelung von schwefliger Säure und Sublimation der unverändert gebliebenen arsenigen Säure, in arsensaures Bleioxyd, welches auf Kohle vor dem Löthrohre, sich unter Entwickelung von Arsendämpfen, sofort zu metallischem Blei reducirte.

3) Silberoxyd, Ag O, verwandelte sich zum Theil in arsensaures Silberoxyd, welches unter der Abkühlung rothbraun wurde, zum Theil änderte es sich auch in metallisches Silber um, während eine geringe Menge von arseniger Säure sublimirte.

4) Schwefelsaures Silberoxyd, Ag O, S O^3, änderte sich, unter lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure und Sublimation der unverändert gebliebenen arsenigen Säure, in

arsensaures Silberoxyd um, welches bei stärkerer Hitze zu einer dunkelbraunrothen Masse schmolz, die nach der Abkühlung eine krystallinische Oberfläche zeigte.

5) Kupferoxyd, Cu O, verwandelte sich in Kupferoxydul und basisch arsensaures Kupferoxyd, während ein Theil der arsenigen Säure sublimirte. Die geglühte Masse erschien nach der Abkühlung rothbraun und nahm beim Feinreiben im Achatmörser eine hellrothe Farbe an.

6) Schwefelsaures Kupferoxyd, Cu O, S O^3, von weisser Farbe verwandelte sich, unter starker Entwickelung von schwefliger Säure und Sublimation der unverändert gebliebenen arsenigen Säure, rasch in arsensaures Kupferoxyd, welches unter der Abkühlung eine blaugrüne Farbe annahm.

7) Nickeloxydul, Ni O, änderte sich sehr rasch bei Vergrösserung seines Volumens und unter Sublimation von braunschwarzem, glanzlosem Arsensuboxyd und wenig arseniger Säure, die sich theils glasartig, theils krystallinisch an das Glas anlegte, in basisch arsensaures Nickeloxydul um, welches unter der Abkühlung eine apfelgrüne Farbe annahm.

8) Schwefelsaures Nickeloxydul, Ni O, S O^3, in schwach geglühtem Zustande von hellbrauner Farbe, änderte sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Sublimation der unverändert gebliebenen arsenigen Säure, sehr bald in basisch arsensaures Nickeloxydul um, welches nach der Abkühlung eine grünlich gelbe Farbe zeigte.

9) Kobaltoxyd, $Co^2 O^3$, verwandelte sich rasch unter Sublimation von braunschwarzem Arsensuboxyd und einer geringen Menge theils glasiger, theils krystallinischer arseniger Säure, in basisch arsensaures Kobaltoxydul, welches nach dem Erkalten eine pfirsichblüthrothe Farbe zeigte.

10) Schwefelsaures Kobaltoxydul, Co O, S O^3, in schwach geglühtem Zustande von hellrother Farbe, verwandelte sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Sublimation der unverändert gebliebenen arsenigen Säure, sofort in basisch arsensaures Kobaltoxydul, welches unter der Abkühlung eine blaurothe Farbe annahm.

11) Quarz, Si O^3, in Pulverform und frei von Metalloxyden, veranlasste eine Zersetzung der arsenigen Säure; es sublimirte Arsensuboxyd und arsenige Säure, letztere theils glasartig, theils

krystallinisch. Als das rückständige Quarzpulver (von welchem jedes einzelne Körnchen mit einem glasartigen dünnen Ueberzuge versehen war, und deshalb das Pulver auch ein zusammenhängendes Ganze bildete) wiederholt mit destillirtem Wasser gekocht wurde, konnte in der gebildeten Auflösung, nachdem dieselbe mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt war, durch Ammoniak jedoch nur arsenige Säure aufgefunden werden. Jedenfalls ist die Arsensäure, da sie keine Base gefunden hat, sogleich nach ihrer Bildung durch die Hitze wieder in arsenige Säure und Sauerstoff zerlegt worden.

Schlussfolgerung aus den Resultaten der vorstehenden Versuche.

Die Resultate dieser Versuche beweisen viererlei, nämlich:

α) dass die arsenige Säure geneigt ist, bei erhöhter Temperatur sich auf Kosten leicht reducirbarer Metalloxyde in Arsensäure umzuändern und zugleich arsensaure Metalloxyde zu bilden, indem hiervon die Resultate der Versuche sub 1, 2, 5 und zum Theil auch 9 den deutlichsten Beweis liefern; ferner

β) dass die arsenige Säure bei erhöhter Temperatur sich auf Kosten der an Metalloxyde gebundenen Schwefelsäure leicht in Arsensäure verwandelt, wobei zugleich die schwefelsauren Metalloxyde in arsensaure Metalloxyde umgeändert werden, wie sich aus den Resultaten der Versuche sub 2, 4, 6, 8 und 10 ersehen lässt.

γ) dass die arsenige Säure in Berührung mit solchen Metalloxyden, welche keinen Sauerstoff an dieselbe abgeben, sich bei erhöhter Temperatur in Arsensäure und Arsensuboxyd zersetzt, von diesen Zersetzungsproducten aber ersteres, die Arsensäure, sich mit dem betreffenden Oxyde verbindet, während letzteres sublimirt, wofür die Resultate der Versuche sub 7 und zum Theil auch 9 sprechen; und endlich

δ) dass die arsenige Säure in Berührung mit starren Körpern überhaupt, die weder Sauerstoff an dieselbe abgeben, noch sich mit Arsensäure verbinden, bei erhöhter Temperatur ebenfalls in Arsensäure und Arsensuboxyd zerfällt, wofür das Resultat des Versuches sub 11 spricht.

Berücksichtiget man nun alle Umstände, unter welchen sich Arsensäure und arsensaure Metalloxyde bilden können, wenn

arsenige Säure dampfförmig mit glühenden, freien oder schwefelsauren Metalloxyden in Berührung kommt, und fasst dabei die Thatsache mit ins Auge, dass Nickel- und Kobaltoxydul sich auch mit arseniger Säure verbinden [1]), so gelangt man zu der Ueberzeugung: dass beim Rösten von Arsenmetallen oder Schwefelarsenmetallen, neben mehr oder weniger freien Metalloxyden, auch allemal arsensaure Metalloxyde entstehen werden, sobald die sich bildenden Oxyde geneigt sind, bei erhöhter Temperatur in dem Augenblicke ihres Entstehens sich mit arseniger Säure oder Arsensäure zu verbinden, und selbst dann, wenn nur wenig atmosphärische Luft hinzutritt.

Umgekehrt können aber auch manche arsensauren Metalloxyde durch Schwefelsäure zerlegt, und in schwefelsaure Metalloxyde umgeändert werden, wenn Schwefelsäure im Ueberschuss dampfförmig auf dieselben einwirkt; so kann z. B. arsensaures Silberoxyd durch dampfförmige Schwefelsäure, die bei höherer Temperatur aus irgend einem schwefelsauren Metalloxyde frei wird, oder die sich aus schwefliger Säure durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft erst bildet, leicht in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt werden, wobei die Arsensäure — da arsenige Säure sublimirt, — jedenfalls mehr oder weniger vollständig in arsenige Säure und Sauerstoffgas zerfällt.

c) Ueber den chemischen Vorgang bei der oxydirenden Röstung fein zertheilter Arsenmetalle.

Enthält ein zu röstendes Arsenmetall mehr Arsen als zur Bildung von so viel Arsensäure erforderlich ist, um mit dem bei der Oxydation frei werdenden Metalloxyde zuerst zu einem arsenigsauren und dann zu einem arsensauren Salze zusammentreten zu können, so wird eine so grosse Menge von arseniger Säure frei, dass ein Theil derselben entweder schon in Verbindung, oder noch in Berührung mit dem gleichzeitig entstandenen Metalloxyde sich auf Kosten eines andern Theils in Arsensäure verwandelt und dabei ein basisch arsensaures Metalloxyd ge-

1) Verschlackt man z. B. eine Verbindung von $(Ni, Co)^4 As$ mit Borax auf einem Thonscherben in der geheizten Muffel so weit, bis alles Arsenkobalt abgeschieden ist, so ändert sich dieses nur in $4 Co O, As O^5$ um und geht als solches in das Boraxglas über.

bildet wird. Das dabei entstehende Arsensuboxyd, welches dampfförmig frei wird, ändert sich aber bei Zutritt von atmosphärischer Luft, sobald die Temperatur hoch genug ist, mehr oder weniger vollständig wieder in arsenige Säure um, und entfernt sich gemeinschaftlich mit der im Ueberschusse gebildeten arsenigen Säure. Enthält das Arsenmetall gerade diejenige Menge von Arsen, welche zur Erzeugung von so viel arseniger Säure oder Arsensäure erforderlich ist, als von dem sich bildenden Metalloxyde zur Umänderung in ein basisch arsenigsaures oder arsensaures Salz verlangt wird, oder auch noch weniger, so wird zwar das Arsen ebenfalls zuerst in arsenige Säure und das Metall in Oxyd verwandelt; erstere oxydirt sich aber, da sie nicht in grossem Ueberschuss vorhanden ist, sogleich entweder schon in Verbindung oder noch in Berührung mit dem entstandenen Oxyde auf Kosten der zutretenden atmosphärischen Luft mehr oder weniger vollständig zu Arsensäure und es entsteht ein basisch arsensaures Metalloxyd, wie dies namentlich mit einer Verbindung von Viertel-Arsennickel und Viertel-Arsenkobalt, $(Ni, Co)^4 As$, der Fall ist, wo bei der Röstung, wenn die Temperatur zuletzt bis zum völligen Rothglühen steigt, neuntel-arsensaures Nickel- und Kobaltoxydul, $9 (Ni O, Co O), As O^5$, gebildet wird; weshalb in einem solchen Falle verhältnissmässig auch nur wenig Dämpfe von arseniger Säure und Arsensuboxyd frei werden. $Ni^4 As$ für sich geröstet, giebt ein voluminöses, gelblichgrünes Pulver; $Co^4 As$ dagegen ändert sich bei der Röstung in ein dunkel violettes Pulver um, ohne sein Volumen merklich zu vergrössern.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen des Nickels und Kobalts mit Arsen, die stets mehr Arsen enthalten als 1 Aeq. auf 4 Aeq. Metall, giebt jedes Theilchen derselben, wenn sie in pulverförmigem Zustande geröstet werden, zuerst so lange Arsen ab, bis es ziemlich in Viertel-Arsenmetall umgeändert ist. Das frei werdende Arsen verwandelt sich dabei, wenn die Temperatur hoch genug ist, in arsenige Säure, die dampfförmig entweicht. Hierauf tritt eine Oxydation des noch rückständigen Arsens und des an dasselbe gebundenen Metalles ein. Dabei bildet sich sogleich arsenigsaures Nickel- oder Kobaltoxydul; die arsenige Säure ändert sich aber je nach Umständen, entweder auf Kosten der atmosphärischen Luft zum

Theil in Arsensäure, oder durch Zersetzung in Arsensäure und Arsensuboxyd um, so dass, wenn der Gehalt an Nickel den an Kobalt übersteigt, stets neuntel-arsensaure Metalloxyde 9 (Ni O, Co O), As O^5, entstehen, die, jedes einzeln betrachtet, in 100 Theilen zusammengesetzt sind aus: 74,61 Ni O und 25,39 As O^5 und 74,58 Co O und 25,42 As O^5. Wird dagegen Arsenkobalt, welches frei von Nickel ist, für sich geröstet, so hält es schwer, dasselbe vollständig in 9 Co O, As O^5 umzuändern; es bildet sich gewöhnlich ein basisches Salz von unbestimmter Zusammensetzung, in welchem etwas mehr Arsensäure enthalten ist, als es eigentlich enthalten sollte.

Arsenmetalle, die bei der Röstung Oxyde geben, welche wenig oder gar nicht geneigt sind, sich in höherer Temperatur direct mit arseniger Säure oder Arsensäure zu verbinden, ändern sich hauptsächlich nur in freie Oxyde um. Es wird zwar ebenfalls auch, wie bei der Röstung solcher Arsenmetalle, deren Oxyde sich in höherer Temperatur direct mit arseniger Säure oder Arsensäure verbinden, Arsensäure gebildet; dieselbe giebt aber, da sie nicht flüchtig ist, jedoch bei der Veränderung der Lage der einzelnen Erztheile durch den Krähl mit noch unveränderten Arsenmetallen in Berührung kommt, Sauerstoff an dieselben ab, und verwandelt sich wieder in flüchtige arsenige Säure. Dasselbe geschieht auch, wenn das Oxyd, welches sich bei der Röstung bildet, auf einer niedrigen Stufe der Oxydation steht, und die Eigenschaft besitzt, sich auf Kosten der Arsensäure auf eine höhere Oxydationsstufe zu begeben, z. B. Eisenoxydul, welches durch Einwirkung von Arsensäure in Eisenoxyd umgeändert wird, wobei die Arsensäure in arsenige Säure übergeht.

Da sich aus Arseneisen, während dasselbe geröstet wird, zuerst arsensaures Eisenoxydul bildet, diese Verbindung aber bei der vorhandenen Temperatur nicht bestehen kann, indem das Eisenoxydul sich sogleich auf Kosten der Arsensäure in Eisenoxyd umändert, so wird wieder arsenige Säure frei. Wenn nun hierbei sich nicht alle Arsensäure zersetzt, so bleibt ein Theil der letzteren an Eisenoxyd gebunden zurück, und man findet dann neben freiem Eisenoxyd, auch basisch arsensaures Eisenoxyd, welches in der Glühhitze eine Zersetzung nicht erleidet.

Die Bildung der arsensauren Metalloxyde beim Rösten von Arsenmetallen lässt sich am besten bei den Arsenmetallen des Nickels und Kobalts beobachten; weniger gut beim Arseneisen und solchen Arsenmetallen, die zugleich mit Schwefelmetallen verbunden oder gemengt sind. Die Verbindung des Arseneisens mit Schwefeleisen, als Arsenkies, verwandelt sich unter Entwickelung von schwefliger und arseniger Säure, wie schon S. 89 angegeben ist, nach und nach in freies Eisenoxyd, welches jedoch geringe Mengen von schwefelsaurem und arsensaurem Eisenoxyd beigemengt enthält, weil die Menge von Schwefel- und Arsensäure, die mit dem sich bildenden Eisenoxydul anfangs in Verbindung tritt, bei der Umänderung des Eisenoxyduls auf Kosten dieser beiden Säuren in Oxyd, nicht vollständig zerlegt wird.

Eine eigenthümliche Erscheinung, die zwar streng genommen, nicht hierher gehört, aber auf einer Bildung von arsensaurem Nickeloxydul beruhet, ist die: dass Viertel-Arsennickel, $Ni^4 As$, welches eine constante Verbindung ist, die in flüssigem, mit blanker Oberfläche versehenem Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft kein Arsen abgiebt, auf einer Unterlage von Kohle neben einer sehr geringen Menge von Boraxglas, entweder in einer Muffel oder vor dem Löthrohre geschmolzen und zum Erkalten an die Luft gestellt, von dem Augenblicke an, als es aus dem flüssigen Zustande in den starren übergeht, ein wenig Arsensuboxyd unter dem bekannten Geruch entwickelt. Diese Erscheinung rührt jedenfalls davon her: dass auf der blanken Oberfläche des noch flüssigen Arsenmetalles geringe Mengen von arsenigsaurem Nickeloxydul gebildet werden, von welchem Oxydationsproducte die arsenige Säure sich so lange auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft in Arsensäure umändert, als noch Hitze genug vorhanden ist, und in Verbindung mit dem Nickeloxydul sich von der Oberfläche nach der Peripherie zu dem zur Perle geschmolzenen Boraxglase begiebt; wenn aber die Hitze im Erstarrungsmomente abnimmt, dann eine Zersetzung der arsenigen Säure, des noch ferner in geringer Menge sich bildenden arsenigsauren Nickeloxyduls auf dem heissen Metallkorne in Arsensäure und Arsensuboxyd stattfindet, welches letztere entweicht, und den bekannten Geruch verbreitet, während die entstehende Arsen-

säure mit dem Nickeloxydul basisch arsensaures Nickeloxydul bildet. Hierbei ist zu bemerken, dass diejenige kleine Menge von basisch arsensaurem Nickeloxydul, welche sich bildet, während das Arsennickel sich noch in flüssigem Zustande befindet und in das geschmolzene Boraxglas übergeht, durch die als Unterlage dienende Kohle wieder zu Arsennickel reducirt wird und dieses sich sofort mit der Hauptmasse verbindet, die sich später bildende kleine Menge aber auf der Oberfläche zurück bleibt und sich durch ihre apfelgrüne Farbe zu erkennen giebt.

d) Verhalten des Silbers in Arsenmetallen, wenn dieselben oxydirend geröstet werden. — Silberverlust.

Zu den Arsenmetallen, welche zuweilen mehr oder weniger Silber, theils chemisch gebunden, theils auch nur mechanisch als Schwefelsilber in Verbindung mit Schwefelarsen oder anderen Schwefelmetallen eingemengt enthalten, und die, behufs einer Zugutemachung auf ihre resp. Metalle, einer Röstung im Grossen in Flammöfen unterworfen werden, gehören hauptsächlich die des Nickels, Kobalts und Eisens. Sie kommen entweder schon als Naturproducte (als Erze) oder als Hüttenproducte zur Verarbeitung. Zu den ersteren gehören namentlich Speiskobalt, Rothnickelkies und andere ähnliche Verbindungen, die zuweilen etwas Silber enthalten. Zu den letzteren gehören einige der verschiedenen Speisen, z. B. Kobaltspeise, welche sich bei der Bereitung der Smalte in den Häfen absetzt, und der Hauptsache nach aus $(Ni, Co)^3 As$, seltener aus $(Ni, Co)^4 As$ mit eingemengtem Wismuth besteht, bisweilen auch $Fe^n As$ und $Ag S$, seltener $Cu^2 S$ enthält; ferner Nickelspeise, vom Verschmelzen armer kobalthaltiger Nickelerze, behufs einer Concentration der vorhandenen Arsenmetalle des Nickels und Kobalts, öfters aus $(Ni, Co, Fe)^4 As$ und Schwefelmetallen von Eisen, Kupfer, Blei etc. bestehend; sowie Bleispeise, vom Verschmelzen silber-, kobalt-, nickel-, blei- und kupferhaltiger Erze mit bleiischen Zuschlägen, welche Speise hauptsächlich aus $(Fe, Ni, Co)^4 As$ in sehr veränderlichen Verhältnissen der basischen Metalle besteht, und ausserdem noch mit mehr oder weniger Schwefelmetallen von Eisen, Blei, Kupfer, Antimon, Zink und Silber gemengt oder verbunden ist.

Werden dergleichen Erze und Producte in fein zertheiltem Zustande in einem Flammofen geröstet, wobei sich, wie oben angegeben, die Arsenmetalle des Nickels und Kobalts, bei hinreichend hoher Temperatur in 9 (Ni O, Co O), As O^5 umändern, das Arseneisen in ein Gemenge von Eisenoxyd und basisch arsensaures Eisenoxyd und die Schwefelmetalle des Kupfers, Bleies, Zinkes etc. sich in freie und schwefelsaure Metalloxyde verwandeln, ändert sich ein Gehalt an Silber hauptsächlich in arsensaures Silberoxyd um; dass ein Theil des Silbers metallisch ausgeschieden werde, ist bei einer so feinen Vertheilung des Silbers unter den Arsenmetallen und bei der leichten Bildung des arsensauren Silberoxydes nicht gut denkbar.

Was den Verlust an Silber betrifft, der bei der Röstung silberhaltiger Arsenmetalle stattfindet, so kann derselbe ebenfalls, wie bei der Röstung silberhaltiger Schwefelmetalle (S. 113 etc.), theils ein mechanischer, theils ein chemischer sein. Entwickeln sich in dem heissen Ofen bei gehörigem Zutritt von atmosphärischer Luft ziemlich lebhaft Dämpfe von arseniger Säure, so können diese, wie die Erfahrung schon längst gelehrt hat, leicht fein zertheilte silberhaltige Erz- oder Productentheile mit fortnehmen. Eine im Jahre 1852, auf Veranlassung des Königl. Bergamtes zu Annaberg von mir vorgenommene Untersuchung des daselbst beim Rösten erzeugten Giftmehles, hat es ebenfalls deutlich nachgewiesen. Es war nämlich daselbst eine grössere Quantität aufbereitetes Kobalterz (der Hauptsache nach aus Speiskobalt bestehend), welches im Centner 16 bis 18 Pfundtheile Silber enthielt, in einem Flammofen behutsam abgeröstet und die arsenige Säure in einem 240 Fuss langen Giftfang aufgefangen worden, von welcher letzteren ich mehrere Proben zugesendet erhielt, die bei der Untersuchung zu folgenden Resultaten führten:

			Pfundtheile Silber
No. 1:	2	Fuss vom Röstofen entfernt, enthielt im Ctr.	1,75
„ 2:	12	„ „ „ „ „ „ „	0,75
„ 3:	36	„ „ „ „ „ „ „	0,45
„ 4:	66	„ „ „ „ „ „ „	0,35
„ 5:	98	„ „ „ „ „ „ „	0,25
„ 6:	128	„ „ „ „ „ „ „	eine Spur.

Die anderen Proben noch weiter vom Röstofen entfernt, enthielten ebenfalls nur Spuren von Silber.

Da diejenigen Proben der arsenigen Säure, welche dem Röstofen zunächst weggenommen worden waren, durch ihr äusseres Ansehen eine Beimengung von feinen Erztheilen verriethen, so wurden noch besondere Sublimationsproben vorgenommen, bei welchen folgende Rückstände blieben, als:

bei No. 1 = 10,1 Procent Rückstand,
„ „ 2 = 4,3 „ „
„ „ 3 = 2,5 „ „
„ „ 4 = 2,2 „ „
„ „ 5 = 1,7 „ „

Diese Rückstände zeigten bei einer sehr fein pulverigen Beschaffenheit eine braune Farbe, bestanden aus einem Gemenge von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, basisch arsensaurem Kobalt- und Nickeloxydul und erdigen Theilen, und enthielten im Centner circa 17 Pfundtheile Silber. Sie gaben sich sonach als mechanisch mit den Dämpfen der arsenigen Säure in den Giftfang übergegangene abgeröstete Erztheile zu erkennen, deren Silbergehalt fast derselbe war, wie der des rohen Erzes. Ob dieser Gehalt an Silber aber vollständig den betreffenden Erztheilen, oder zum Theil auch einem chemischen Verluste angehört hat, vermag ich allerdings nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen, da mir nicht bekannt ist, wie sich das Gewicht des gerösteten Erzes zu dem des rohen Erzes verhalten hat, und ob die mechanisch flüchtig gewordenen Erztheile dieselbe Zusammensetzung hatten, oder aus demselben Gemenge bestanden, wie die Hauptmasse nach der Röstung. Es ist zwar nicht anzunehmen, dass bei einer Röstung von silberhaltigen Arsenmetallen, bei welcher es auf eine Gewinnung von arseniger Säure abgesehen ist, der chemische Verlust an Silber bedeutend ausfallen kann, sobald die Temperatur nicht zu hoch steigt, dass aber ein solcher Verlust doch nicht ganz zu vermeiden sein wird, deuten die S. 118 angeführten Versuche No. 36 und 37 an.

C. Ueber die Bildung und das Verhalten der Antimonsäure und der antimonsauren Metalloxyde beim Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte.

Wird metallisches Antimon bei Zutritt von atmosphärischer Luft geschmolzen und das flüssige Metall bis zum starken Rothglühen erhitzt, so verbrennt es mit blaulich weisser Flamme zu antimoniger Säure (Antimonoxyd), welche sich an kältere Körper als ein weisses Pulver anlegt. Geschieht das Schmelzen auf einem Stück Holzkohle mit Hilfe der Löthrohrflamme, und man stellt die Kohle mit der rothglühenden flüssigen Metallkugel hierauf ruhig hin, so erhält sich das Metallkorn, zu welchem fortwährend frische Luft zutritt, in Folge der bei seiner Oxydation auf der Oberfläche frei werdenden Wärme, eine lange Zeit in glühendem Flusse, und entwickelt dabei einen dicken weissen Rauch von antimoniger Säure, welcher sich zum Theil auf die Kohle und zuletzt nur um die Metallkugel herum in weissen perlmutterglänzenden Krystallen anlegt (S. 82 Anmerk.). Wird antimonige Säure bei Abschluss von atmosphärischer Luft in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so färbt sie sich gelb, steigt die Temperatur bis zum schwachen Rothglühen, so schmilzt sie zu einer gelblichen Flüssigkeit, und steigt die Temperatur noch höher, so sublimirt sie. Ist die antimonige Säure nicht frei von Antimonsäure, so sublimirt nur ein Theil der ersteren, und eine Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure bleibt zurück.

Die antimonige Säure ist sehr geneigt, bei erhöhter Temperatur, und zwar schon bei eintretender Rothglühhitze, sich auf Kosten der atmosphärischen Luft höher zu oxydiren und entweder in eine Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure, oder vollständig in Antimonsäure überzugehen. Wird z. B. antimonige Säure in nicht zu geringer Menge in einer an beiden Enden offnen, hinreichend weiten Glasröhre geschmolzen, so wird nur ein Theil derselben flüchtig, und ein anderer Theil bleibt als eine unschmelzbare Masse, und zwar als eine Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure zurück. Kommt antimonige Säure dampfförmig mit glühenden,

fein zertheilten Metalloxyden in Berührung, die geneigt sind, sich mit Antimonsäure zu verbinden, und es tritt gleichzeitig atmosphärische Luft hinzu, so verwandelt sie sich, wie es scheint, ziemlich rasch in Antimonsäure und bildet antimonsaure Metalloxyde. Auch scheint die antimonige Säure oder vielleicht die Verbindung der antimonigen Säure mit Antimonsäure die Bildung von schwefelsauren Metalloxyden zu verhindern, wenn Schwefelmetalle, die ziemlich viel Schwefelantimon enthalten, bei Zutritt von atmosphärischer Luft geröstet werden, oder wenn schon schwefelsaure Metalloxyde entstanden sind, scheint die antimonige Säure sich auf Kosten der Schwefelsäure der betreffenden schwefelsauren Metalloxyde und der atmosphärischen Luft in Antimonsäure umzuändern und sich mit den frei werdenden Metalloxyden zu antimonsauren Metalloxyden zu verbinden; wenigstens sprechen die oben S. 91 u. 92 sub 18, 19 u. 20 aufgestellten Beispiele ganz dafür.

a) Versuche über die Bildung von Antimonsäure und antimonsauren Metalloxyden.

Ich habe mehrere Versuche im Kleinen über diesen Gegenstand unternommen, indem ich verschiedene freie und schwefelsaure Metalloxyde, sowie metallisches Silber mit antimoniger Säure (wozu ich reines Weissspiessglanzerz, $Sb\ O^3$, benutzte) in Glasröhren bei mässiger Rothglühhitze und Zutritt von atmosphärischer Luft behandelte, und zwar so, dass die zu behandelnde Substanz entweder mit antimoniger Säure gemengt in die Glasröhre eingetragen, mit Hilfe einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nach und nach bis zum Glühen erhitzt, und die atmosphärische Luft aus einem Gasometer darüber geleitet, oder jede der beiden Substanzen für sich so eingetragen und erhitzt wurde, dass die antimonige Säure dampfförmig gleichzeitig mit dem Luftstrome auf die glühende Substanz einwirken konnte. Es ergaben sich dabei folgende Resultate.

1) Bleioxyd, $Pb\ O$, mit einem gleichen Volumen von antimoniger Säure gemengt, und nach und nach bis zum Glühen erhitzt, schrumpfte schnell unter schwachem Aufglühen und Abgabe von etwas antimoniger Säure zur dunkelgelben

Masse zusammen, die auf Kohle vor dem Löthrohre im Reductionsfeuer sich zu einem antimonhaltigen Bleikorne reducirte und die Kohle mit antimoniger Säure beschlug, welche letztere durch Oxydation des flüchtig gewordenen metallischen Antimons entstand.

Wurde die antimonige Säure dampfförmig auf das Bleioxyd geleitet, während dasselbe sich in schwach glühendem Zustande befand, so entstand ebenfalls ein theilweises Zusammenschrumpfen, und das dunkler gefärbte Bleioxyd gab auf Kohle vor dem Löthrohre einen merklichen Gehalt an Antimon zu erkennen.

2) Kupferoxyd, Cu O, mit einem gleichen Volumen von antimoniger Säure gemengt und bis nahe zum Glühen erhitzt, erglühte von selbst sehr lebhaft, gab nur wenig antimonige Säure aus und erschien nach dem Erkalten schmutzig gelblichgrün. Auf Kohle vor dem Löthrohre gab das behandelte Oxyd, vorzüglich bei Zusatz von etwas Soda oder neutralem oxalsaurem Kali, ein antimonhaltiges Kupferkorn, während sich ein anderer Theil des reducirten Antimons verflüchtigte und die Kohle mit antimoniger Säure beschlug.

3) Silberoxyd, Ag O, mit einem gleichen Volumen von antimoniger Säure gemengt, und das Ganze bis zum Glühen erhitzt, gab etwas antimonige Säure ab, schwand ein wenig zusammen und bildete nach dem Erkalten ein schmutzig dunkelgelbes Pulver, welches bei noch weiterer Verfeinerung im Achatmörser eine ganz hellbräunlichgraue Farbe annahm und sich vollkommen frei von eingemengtem metallischen Silber zeigte. Auf Kohle vor dem Löthrohre reducirte sich dieses Pulver, unter Zusatz von Soda schnell zu einem antimonhaltigen Silberkorne und beschlug dabei die Kohle mit antimoniger Säure.

4) Schwefelsaures Bleioxyd, Pb O, SO^3, mit einem gleichen Volumen von antimoniger Säure gemengt und bis zum Glühen erhitzt, gab ein wenig antimonige Säure, gleichzeitig aber auch schweflige Säure aus; wurde das Glühen längere Zeit fortgesetzt, so entwickelte sich nur schweflige Säure. Die pulverförmige Substanz erschien nach dem Erkalten hellgelb, enthielt nur noch wenig Schwefelsäure und reducirte sich, auf Kohle mit einer reducirend wirkenden Löthrohrflamme behandelt,

unter Entwickelung von Antimondämpfen zu einem antimonhaltigen Bleikorne.

5) Schwefelsaures Kupferoxyd, $Cu O, SO^3$, mit einem gleichen Volumen von antimoniger Säure gemengt und bis zum Glühen erhitzt, sinterte unter Abgabe von etwas antimoniger und schwefliger Säure zu einer Masse zusammen, die unter der Abkühlung dunkelgelblichgrün wurde; bei längerem Glühen entwickelte sie eine merkliche Menge von schwefliger Säure, nahm aber dann unter der Abkühlung von zum Theil entstandenem Kupferoxydul eine rothe Farbe an. Auf Kohle vor dem Löthrohre reducirte sich diese Masse, unter Entwickelung einiger Antimondämpfe, leicht zu einem antimonhaltigen Kupferkorne.

6) Schwefelsaures Silberoxyd, $Ag O, SO^3$, mit einem gleichen Volumen von antimoniger Säure gemengt und bis zum Rothglühen erhitzt, entwickelte im Anfange ein wenig antimonige Säure, dann aber nur schweflige Säure, ohne dabei zu sintern. Das zusammenhängende Pulver zeigte nach dem Erkalten eine hellgelblich bis bräunlichgraue Farbe, enthielt noch ein wenig Schwefelsäure und reducirte sich auf Kohle unter Abgabe von Antimon zu einem antimonhaltigen Silberkorne, welches nach fortgesetzter Behandlung mit der oxydirenden Löthrohrflamme sich sehr bald in reines Silber umänderte.

Als schwefelsaures Silberoxyd in einer Glasröhre bis zum Schmelzen erhitzt wurde, während Dämpfe von antimoniger Säure und atmosphärische Luft darüber wegzogen, änderte sich dasselbe unter Entwickelung von schwefliger Säure nach und nach in eine unschmelzbare Masse um, die nach dem Erkalten eine hellbräunlichgraue Farbe zeigte, bei der chemischen Untersuchung noch einen merklichen Gehalt von Schwefelsäure zu erkennen gab, aber auf Kohle vor dem Löthrohre sich unter Entwickelung von Antimondämpfen zu einem antimonhaltigen Silberkorne reducirte.

7) Metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande mit dem doppelten Volumen von antimoniger Säure gemengt, und nach und nach bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, sinterte unter Abgabe von antimoniger Säure stark zusammen. Als diese Masse längere Zeit in glühendem Zustande erhalten wurde, entwickelte sich noch ziemlich viel antimonige Säure.

Die geglühte Masse erschien nach dem Erkalten gelblichweiss, zeigte beim Schlämmen mit Wasser nur noch Spuren von metallischem Silber und reducirte sich auf Kohle vor dem Löthrohre, unter Entwickelung von Antimondämpfen, zu einem antimonhaltigen Silberkorne. — Wahrscheinlich bildete sich während des Glühens des aus metallischem Silber und antimoniger Säure zusammengesetzten Gemenges im Anfange durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft Antimonsäure, die dann oxydirend auf das metallische Silber einwirkte, wobei antimonige Säure frei wurde. Da aber Silberoxyd für sich in der Rothglühhitze nicht bestehen kann, so ist auch anzunehmen, dass dasselbe sogleich mit dem noch unverändert gebliebenen Theil der gebildeten Antimonsäure in Verbindung getreten und in antimonsaures Silberoxyd umgeändert worden ist.

Wurden Dämpfe von antimoniger Säure in Gemeinschaft mit atmosphärischer Luft über glühendes fein zertheiltes Silber geleitet, so oxydirten sich die obersten Theile des Silbers ebenfalls, zeigten aber nach dem Erkalten eine citron- bis orangegelbe Farbe.

Schlussfolgerung aus den Resultaten vorstehender Versuche.

Die Resultate vorstehender Versuche führen zu folgendem Schluss: Wenn Schwefelmetalle, die in ihrer Mischung Schwefelantimon enthalten, oder denen eine merkliche Menge von Antimonglanz beigemengt ist, in fein zertheiltem Zustande in einem Flammofen bei einer, der Beschaffenheit der betreffenden Schwefelmetalle angemessenen Temperatur und hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft geröstet werden, bilden sich, neben freien Metalloxyden und schwefelsauren Metalloxyden, auch antimonsaure Metalloxyde. Es lässt sich dies zwar durch eine chemische Untersuchung der gerösteten Erze oder Producte nicht nachweisen, weil die bei der Röstung von Schwefelantimon sich bildende antimonige Säure geneigt ist, selbst zum grössten Theil in eine Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure überzugehen, die, da sie nicht flüchtig ist, auch als ein blosser Gemengtheil betrachtet werden könnte; allein, den schlagendsten Beweis, dass wirklich eine chemische Verbindung der Antimonsäure mit Metalloxyden erfolgt, liefern die

Versuche sub 3 und 7, indem sowohl Silberoxyd, welches für sich bei erhöhter Temperatur leicht reducirbar ist, als auch metallisches Silber, welches sich auf Kosten der atmosphärischen Luft nur sehr schwer oxydirt, bei der Behandlung mit antimoniger Säure in antimonsaures Silberoxyd verwandelt wurden. Berücksichtigt man ferner, dass wenn antimonige Säure bei Rothglühhitze und Zutritt von atmosphärischer Luft mit schwefelsauren Metalloxyden in innige Berührung kommt, letztere zerlegt werden, indem die antimonige Säure, wie aus den Resultaten der vorstehenden Versuche sub 4, 5 und 6 hervorgeht, sich auf Kosten der Schwefelsäure unter Ausscheidung von schwefliger Säure in Antimonsäure verwandelt, so ist sogar anzunehmen, dass manche Metalloxyde, die geneigt sind, bei der Röstung sich in schwefelsaure Metalloxyde umzuändern, oder die bereits an Schwefelsäure gebunden sind, beim Zusammentreffen mit dampfförmiger antimoniger Säure in antimonsaure Metalloxyde umgeändert werden. Endlich kann als Beweis einer Bildung von antimonsauren Metalloxyden auch die Farbe der neu entstandenen Verbindung gelten, wie z. B. beim Kupferoxyd, welches bei dem Versuche sub 2 seine schwarze Farbe in eine schmutzig gelblichgrüne umänderte. Es können demnach auch die Röstproducte der S. 91 u. 92 sub 18, 19 u. 20 angeführten Beispiele aus der Erfahrung, soweit dieselben der Wahrscheinlichkeit nach für antimonsaure Metalloxyde gehalten wurden, wirklich als solche betrachtet werden.

Enthält das zu röstende Erz oder Product viel Schwefelkupfer, welches bei der Röstung sich zum Theil in schwefelsaures Kupferoxyd umändert, so kann auch ganz entgegengesetzt dem Vorhergehenden, bereits gebildetes antimonsaures Silberoxyd durch die bei hinreichend hoher Temperatur aus dem schwefelsauren Kupferoxyde frei werdende Schwefelsäure mehr oder weniger vollständig in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert werden; steigt aber die Temperatur zu hoch, so scheidet sich das Silber metallisch aus.

b) Nachtheiliger Einfluss eines Gehaltes an Antimon in Hüttenproducten, wenn dieselben nach der Röstung durch Extraction entsilbert werden sollen.

Wenn auch eine geringe Beimengung von antimonsauren Metalloxyden in gerösteten Erzen oder Hüttenproducten nicht immer nachtheilig ist, sobald dieselben dem Schmelzprozesse unterworfen werden, so verhält es sich aber ganz anders, wenn ein silberhaltiges Hüttenproduct, welches aus Schwefelmetallen besteht und eine merkliche Menge von Antimon enthält, nach der Röstung auf nassem Wege entsilbert werden soll. Beabsichtiget man z. B. einen silberhaltigen Kupferstein durch die *Ziervogel'*sche Extractionsmethode zu entsilbern, der nicht frei von Antimon ist, so kann es leicht geschehen, dass bei der Röstung dieses Productes neben schwefelsaurem Silberoxyd sich auch mehr oder weniger antimonsaures Silberoxyd bildet, welches letztere nicht, wie schwefelsaures Silberoxyd, in Wasser auflöslich ist. Wird das antimonsaure Silberoxyd nicht während der Röstung durch dampfförmige Schwefelsäure zerlegt und in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert, so wird die Extraction mit Wasser auch nicht zu einem erwünschten Resultate führen; weil derjenige Theil des Silbers, welcher nicht als Oxyd an Schwefelsäure gebunden, sondern als antimonsaures Silberoxyd vorhanden ist, vom Wasser nicht aufgelöst wird, und daher in den Rückständen verbleibt. Berücksichtigt man noch, dass antimonsaures Silberoxyd bei hoher Temperatur rasch zerlegt, und dass von dem sich metallisch ausscheidenden Silber auch leicht ein Theil oxydirt und verflüchtigt werden kann (S. 120), wenn nicht sofort Schwefelsäure auf dasselbe einwirkt, so ist auch anzunehmen, dass ein Gehalt von Antimon, in einem durch die *Ziervogel'*sche Extractionsmethode zu entsilbernden Kupferstein, sogar noch einen zweiten Uebelstand, nämlich einen Verlust an Silber durch Verflüchtigung, herbeiführen kann, der um so empfindlicher ausfallen wird, je höher die Rösthitze steigt.

IV. Gründe, auf welchen die Bildung von Schwefelsäure, Arsensäure und Antimonsäure, sowie von schwefelsauren, arsensauren, antimonsauren und freien Metalloxyden, und die Ausscheidung gewisser Metalle in regulinischem Zustande beim Rösten (Zubrennen) von Erzen und Hüttenproducten in freien Haufen, in Stadeln, Gruben und in Schachtröstöfen beruht.

A. Ueber die Bildung und das Verhalten der Schwefelsäure, sowie der schwefelsauren und freien Metalloxyde beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten in Form von Bruchstücken.

Wenn Erze oder Hüttenproducte, die entweder aus Gemengen oder Gemischen verschiedener Schwefelmetalle bestehen, z. B. kupferkieshaltiger Schwefelkies, Zinkblende, Rohstein, Bleistein, Kupferstein, zinkische Ofenbrüche etc., oder Erze, die vorzugsweise aus erdigen Theilen zusammengesetzt sind und nur Schwefelmetalle eingemengt enthalten, wie namentlich Kupferschiefer und Alaunschiefer, in Form von grösseren und kleineren Bruchstücken (die jedoch von dichten, und auf niedrigen Schwefelungsstufen stehenden, Schwefelmetallen nicht über 15 Cubikzoll Grösse. haben dürfen), entweder in freien Haufen oder in Stadeln und Gruben (in mit Mauern bis zu einer gewissen Höhe mehr oder weniger vollständig umschlossenen Räumen), zuweilen mit Anwendung einer beweglichen Decke von Röstkläre, oder auch in schachtförmigen Oefen, geröstet werden, so wird die Röstung in der untersten Lage des Haufwerks, in welcher sich in der Regel die grösseren Stücke befinden, entweder durch untergelegtes (untergebettetes) Brennmaterial, oder durch besondere Röstfeuerung eingeleitet, und die Röstung schreitet dann, wenn bei der Oxydation der Schwefelmetalle durch den Sauerstoff der, entweder blos von der Oberfläche aus oder zum Theil auch durch besondere Kanäle zutretenden, atmosphärischen Luft sich selbst so viel Wärme erzeugt, dass diese in der nächstliegenden Schicht die Affinität des Schwefels

und der mit dem Schwefel verbundenen Metalle zum Sauerstoff der atmosphärischen Luft rege macht, nach oben, und wenn das Anzünden nur in der Mitte der untersten Lage erfolgte, auch nach den Seiten, von selbst fort; weshalb solche Schwefelmetalle, die auf einer nicht zu niedrigen Schwefelungsstufe stehen und sich bei Zutritt von atmosphärischer Luft leicht oxydiren, weit schneller durchbrennen als solche, die nur wenig Schwefel enthalten und nicht die Eigenschaft besitzen, sich leicht zu oxydiren. Der Stickstoff desjenigen Theils der atmosphärischen Luft, welcher seinen Sauerstoff abgegeben hat, entweicht, da die gas- und resp. dampfförmigen Röstproducte durch die neu hinzutretende Luft und die sich von Neuem wieder bildenden Gase und Dämpfe nach oben gedrängt werden, mit diesen gemeinschaftlich. Da aber von der zuströmenden atmosphärischen Luft nur ein sehr geringer Theil seines Sauerstoffs beraubt wird, so besteht auch das, aus dem in der Röstung begriffenen Haufwerke abziehende, gewöhnlich mit dampfförmigen Körpern versehene, Gasgemenge vorzugsweise aus unzersetzter atmosphärischer Luft.

Bei einer derartigen Röstung muss der Luftzug der zu röstenden Substanz angemessen sein; derselbe darf weder zu stark noch zu schwach sein. Ist er zu stark, so schreitet die Röstung bei schwefelreichen Schwefelmetallen in Folge einer zu bedeutenden Wärmeentwickelung zu lebhaft vorwärts; auch tritt leicht eine Sinterung oder theilweise Schmelzung in den noch unvollkommen gerösteten Erz- oder Productentheilen ein; und bei schwefelarmen Schwefelmetallen, die bei ihrer Oxydation bedeutend weniger Wärme entwickeln als schwefelreiche, findet leicht eine Abkühlung statt, so dass die Röstung an mehreren Stellen des Haufwerkes stockt oder wohl auch ganz aufhört. Ist der Luftzug zu schwach, so schreitet die Röstung nicht allein zu langsam und öfters sehr unregelmässig in dem Haufwerke vorwärts, sondern es werden auch manche Metalle nicht so vollständig oxydirt, als es für die weitere hüttenmännische Behandlung des betreffenden Erzes oder Productes vielleicht wünschenswerth erscheint; auch tritt eine Stockung und nach Befinden sogar eine Unterbrechung des Prozesses ein. Die Röstung muss in diesem Falle von Neuem wieder eingeleitet und dazu das Haufwerk auf frisches Brennmaterial gebracht (um-

gebettet oder gewendet) werden; und wenn die Röstung in Schachtöfen geschieht, müssen die unvollständig gerösteten Stücke nochmals aufgegeben werden. Da aber eine einmalige Röstung in freien Haufen oder Stadeln, selbst wenn der Luftzug weder zu stark noch zu schwach ist, selten zum Ziele führt, und am wenigsten, wenn die zu röstenden Schwefelmetalle auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen, so muss stets noch eine zweite Röstung folgen; und ist auch hier der Erfolg noch kein erwünschter, wenn z. B. die Schwefelmetalle bei der ersten Röstung schon den grössten Theil ihres Schwefelgehaltes verloren haben und schwer von selbst fort rösten, so ist noch eine dritte, vierte etc. Röstung, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, ein drittes, viertes etc. Feuer nöthig. Finden sich beim Wenden (oder Umbetten) des Haufwerkes (des Rostes) gut durchgeröstete Stücke, so werden diese ausgehalten und die weiter zu röstenden grösseren Stücke zerschlagen, damit die rohen Kerne zum Theil entblösst werden; gewöhnlich findet sich schon nach dem ersten Feuer in der Mitte des Rostes eine gut durchgeröstete grössere Partie (ein sogenannter Stock), welche jedoch zuweilen so stark gesintert ist, dass sie mittelst besonderem Gezäh aufgebrochen und zerkleint werden muss.

Der Grad, bis zu welchem irgend ein Erz oder Hüttenproduct in Form von Bruchstücken zu rösten ist, hängt von dem Gehalte gewisser Metalle ab, die bei der weiteren Verarbeitung durch den Schmelzprozess entweder in regulinischem oder geschwefeltem Zustande ausgebracht oder als Oxyde verschlackt werden sollen. Da es aber schwer ist, diesen Grad zu bestimmen, so muss, zu Erlangung eines möglichst guten Erfolgs, die Röstung in den meisten Fällen, namentlich bei Hüttenproducten, die aus Verbindungen verschiedener Schwefelmetalle bestehen, mit mehreren auf einander folgenden Feuern bewerkstelligt werden; wenn es nun hierauf aber wieder nicht möglich ist, den Grad der endlich erfolgten Röstung durch eine chemische Untersuchung weder auf trocknem noch auf nassem Wege genau zu ermitteln, sobald nicht das ganze Haufwerk gepocht und daraus eine Durchschnittsprobe genommen wird, so ist es auch sehr einleuchtend, dass hierbei hauptsächlich nur praktische Erfahrungen zum Anhalten dienen können.

Bei einer solchen Röstung werden die meisten Schwefelmetalle ebenfalls, wie in fein zertheiltem Zustande in Flammöfen, theils in freie Oxyde, theils auch in schwefelsaure Metalloxyde umgeändert. Die Oxydation beginnt bei jedem einzelnen Bruchstücke zuerst an der Oberfläche, und schreitet nach Umständen entweder rasch oder langsam nach dem Innern zu. Es geschieht dies um so schneller, je reicher die Schwefelmetalle an Schwefel sind, und der Luftzug weder zu schwach, noch zu stark ist; weil in diesem Falle die einzelnen Bruchstücke von ihrer Oberfläche herein sehr porös werden, ja bisweilen Risse bekommen oder wohl gar aufbersten, wie dies namentlich beim Schwefelkies vorkommen kann, wenn die Hitze nur einigermaassen zu hoch ist, so dass auch die atmosphärische Luft in grösserer Menge tiefer einzudringen vermag. Bei solchen Schwefelmetallen dagegen, die sehr dicht sind, und auch nicht auf einer hohen Schwefelungsstufe stehen, wie z. B. Zinkblende, Rohstein, Bleistein, Kupferstein und zinkische Ofenbrüche, schreitet die Röstung weit langsamer von der Oberfläche nach dem Innern zu; weil die einzelnen Bruchstücke weder ihre Form verändern, noch Risse oder Sprünge bekommen, sondern nur da, wo eine Oxydation stattfindet, porös werden.

Das allmälige Fortschreiten der Oxydation in den einzelnen Bruchstücken der in Haufen oder Stadeln zur Röstung gelangenden, aus Schwefelmetallen bestehenden Erze und Hüttenproducte hat man sich, wie *Karsten* [1]) angiebt, so gedacht: dass das auf der Oberfläche einmal gebildete Oxyd gleichsam nur als Leiter des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft zu betrachten sei; z. B. beim Schwefeleisen, wenn sich auf der Oberfläche Eisenoxyd gebildet habe, so gäbe dieses an die nächstliegenden Theile des noch unveränderten Schwefeleisens Sauerstoff ab, bilde Eisenoxydul und schweflige Säure, die als solche entweiche und verwandele sich selbst dabei in Eisenoxyd-Oxydul, ändere sich aber bei Zutritt von Luft sofort wieder in Eisenoxyd um; und diese gehe so lange fort, als noch ein Kern von Schwefeleisen vorhanden sei. Berücksichtigt man aber, dass Eisenoxyd-Oxydul in der Glühhitze sich auf Kosten der atmosphärischen Luft nur sehr schwer und langsam in Eisenoxyd

1) Dessen System der Metallurgie, Bd. III, S. 433 etc.

umändert, und dass schweflige Säure reducirend auf Eisenoxyd einwirkt, so ergiebt sich sogleich, dass ein derartiger chemischer Vorgang nicht stattfinden kann; und denkt man sich ein Schwefelmetall, welches bei der Röstung neben schwefliger Säure ein Oxyd bildet, das als die niedrigste Oxydationsstufe des betreffenden Metalles anzusehen und auch schwer zu Metall zu reduciren ist, z. B. Zinkoxyd, wie es beim Rösten schwefeleisenfreier Zinkblende entsteht, und bei jedem einzelnen Stücke nach unterbrochener Röstung mit mehr oder weniger schwefelsaurem Zinkoxyd gemengt, eine ziemlich stark zusammenhängende Hülle um den noch unveränderten Kern von roher Blende bildet, so gelangt man ebenfalls zu der Ueberzeugung, dass das Oxyd nicht als directer Leiter des Sauerstoffs dienen kann.

Wenn nun aber S. 105 etc. nachgewiesen wordenist, dass die bei der Röstung von Schwefelmetallen sich bildende schweflige Säure stets das Bestreben zeigt, durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft sich in Schwefelsäure umzuändern, und diese die Eigenschaft besitzt, Oxyde von geringem Sauerstoffgehalte auf eine höhere Oxydationsstufe zu versetzen, so kann es ebenfalls nur die Schwefelsäure sein, welche vorzugsweise zur Bildung der äusseren Hülle beiträgt, die beim Rösten schwefeleisenreicher Erze und Hüttenproducte in Form von Bruchstücken hauptsächlich aus rothem Eisenoxyd, und beim Rösten eisenfreier Zinkblende aus freiem und schwefelsaurem Zinkoxyd besteht. Es lässt sich dies wie folgt erklären: Während die Poren des bereits an der Oberfläche oxydirten Bruchstückes noch mit schwefligsaurem Gas und vielleicht auch zum Theil mit Schwefeldämpfen angefüllt sind, dringt atmosphärische Luft nach den heissesten Stellen durch diese Poren ein und verursacht daselbst aus den S. 96 etc. angeführten Gründen eine Bildung von Schwefelsäure, die wegen ihrer oxydirenden Eigenschaft eine doppelte Wirkung äussert. Sie versetzt nicht allein von den bereits gebildeten Oxyden diejenigen, welche geneigt sind noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, auf eine höhere Oxydationsstufe, wie z. B. Eisenoxydul und Eisenoxyd-Oxydul auf die Stufe des Oxydes, sondern sie wirkt auch oxydirend auf die noch unveränderten Schwefelmetalle ein, so dass fortwährend neue Mengen von schwefliger Säure und solchen Metalloxyden

gebildet werden, die sich auf der niedrigsten Stufe der Oxydation befinden. Ist ein solches Oxyd geneigt, bei der vorhandenen Temperatur sich mit Schwefelsäure zu verbinden, so können, wenn sich genug Schwefelsäure bildet, auch schwefelsaure Metalloxyde entstehen. Die als Oxydationsmittel dienende dampfförmige Schwefelsäure verwandelt sich zwar, während sie 1 Atom ihres Sauerstoffs abgiebt, wieder in schweflige Säure, von dieser wird jedoch abermals ein Theil durch Contact auf Kosten der fortwährend eindringenden atmosphärischen Luft in Schwefelsäure umgeändert; weshalb beim Rösten von Schwefelmetallen in freien Haufen und Stadeln, neben schwefliger Säure, auch Schwefelsäure frei wird.

Bei der Röstung der Erze und Hüttenproducte in Form von Bruchstücken ist es aber keineswegs gleichgiltig, von welcher Grösse man die einzelnen Stücke anwendet; man hat dabei im Allgemeinen Folgendes zu berücksichtigen:

1) Die chemische Beschaffenheit des Erzes oder Productes; ob nämlich die betreffenden Metalle auf einer hohen oder niedrigen Schwefelungsstufe stehen, oder ob sie als freie oder an Hydratwasser oder an Kohlensäure gebundene Oxyde vorhanden sind, und ob die Metalle in ihrer Verbindung mit Schwefel leicht oder schwer oxydirbar sind.

2) Die physischen Eigenschaften des Erzes oder Productes; ob nämlich dasselbe mehr oder weniger dicht ist und bei der Röstung auch nicht so porös wird, dass es von atmosphärischer Luft durchdrungen werden kann, oder ob es von einer solchen Beschaffenheit ist, dass die atmosphärische Luft mit ziemlicher Leichtigkeit durch die von der Oberfläche herein sich bildenden Oxyde nach dem Innern gelangen kann.

3) Ob die Röstung der einzelnen Stücke vollständig, oder nur soweit geschehen soll, dass in jedem einzelnen Stücke noch ein roher Kern (zur Ansammlung eines vorhandenen geringen Kupfergehaltes) bleibt. Und

4) ob die Röstung in freien Haufen, oder in Stadeln, oder in Schachtöfen geschehen soll.

Hat man es mit Erzen zu thun, deren Metalle auf einer hohen Schwefelungsstufe stehen und leicht oxydirbar sind, wie z. B. Schwefelkies, der noch andere Schwefelmetalle eingemengt enthalten kann, auf deren Verhalten bei der Röstung aber weiter

keine besondere Rücksicht genommen werden soll, so können dergleichen Erze, wenn sie in freien Haufen S. 44 Fig. 11 (wie dies gewöhnlich geschieht) durch und durch geröstet werden sollen, in Stücken von verschiedner Grösse und zwar bis zu der einer Faust angewendet werden, weil es in der Regel mit einer einzigen Röstung nicht abgethan ist, sondern der Prozess durch eine zweite Röstung in Stadeln erst vollendet werden muss, wozu die grösseren noch zu unvollkommen durchgerösteten Stücke aufgeschlagen werden, damit sie der Einwirkung der Hitze und des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft frische Bruchflächen darbieten können. Man wendet bei der Röstung in freien Haufen aber auch aus dem Grunde gern grössere Stücke mit an, um aus denselben den untersten Theil des Rösthaufens bis zu einer gewissen Höhe bilden zu können, damit nach dem Aufschütten der kleineren Stücke, von unten herauf genug Zwischenräume bleiben, durch welche die zur Oxydation erforderliche atmosphärische Luft nach allen Punkten im Innern des Haufens gelangen kann. Können grössere Stücke nicht mit angewendet werden, wenn z. B. das ganze Haufwerk aus kleinen Stücken besteht, unter denen die grössten nur etwa 2 bis 3 Cubikzoll Grösse besitzen, so ist, um eine schwache Strömung von atmosphärischer Luft in dem Haufwerke hervorbringen zu können, in der Mitte des Haufens eine durchbrochene Esse S. 46 Fig. 11 in Anwendung zu bringen.

Liegt die Absicht zu Grunde, die Röstung eines mit Kupferkies durchzogenen Schwefelkieses nur so weit vorschreiten zu lassen, bis jedes einzelne Stück noch einen rohen Kern enthält, in welchem sich der Kupfergehalt des ganzen Stückes concentrirt hat, so müssen die Stücke so viel als möglich von gleicher Grösse sein. Bei kupferarmen Kiesen wendet man in der Regel Stücke von 60 bis 80, und bei kupferreichen Kiesen nur Stücke von 20 bis 30 Cubikzoll Grösse an.

Sollen Hüttenproducte, in denen die Metalle fast stets auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen, in Stadeln mit horizontaler Sohle, mit 2, 3 und nach Befinden mit mehreren Feuern zugebrannt werden, so dürfen die Stücke nicht zu klein sein; sie müssen wenigstens die Grösse von 30 bis 40 Cubikzoll haben, damit es nicht an Luftzutritt fehlt und beim Umbetten des Rostes für das nächste Feuer, die Stücke beim Aufschlagen

immer noch gross genug bleiben, um der atmosphärischen Luft den nöthigen Zutritt zu gestatten. Die Stücke dürfen ursprünglich aber auch wieder nicht zu gross sein, weil sonst die Mittelpunkte der neben und über einander liegenden Stücke zu weit von einander entfernt sind, und wenn der Oxydationsprozess im Innern eines jeden einzelnen Stückes nach der Mitte zu vorwärtsschreitet, die Temperatur aber rückwärts nach der Oberfläche abnimmt, die durch die zu grossen Zwischenräume streichende atmosphärische Luft so stark abkühlend wirken kann, dass manche Stücke ganz verlöschen.

Da das Zubrennen der aus Schwefelmetallen bestehenden Hüttenproducte mit mehreren Feuern viel Brennmaterial in Anspruch nimmt, und man dabei auch nicht gut ein anderes Brennmaterial in Anwendung bringen kann als Holz, so ist es zur Ersparung an Brennmaterial und zugleich an Arbeitslöhnen für solche Hüttenproducte, die, ohne zu schmelzen, eine ziemlich starke Rösthitze vertragen, und bei denen es darauf ankommt, sie so zu rösten, dass sie sich dabei hauptsächlich in freie Metalloxyde umändern, zweckmässiger, sie in einer Röststadel S. 52 Fig. 14 sogleich mit einem Feuer so weit zuzubrennen, dass sie höchstens nur noch ein zweites Feuer bedürfen, und die Röstung entweder durch Holz- oder Steinkohlenflammenfeuer einzuleiten; in diesem Falle brauchen die einzelnen Stücke, da, wie S. 53 mitgetheilt worden ist, die atmosphärische Luft durch Kanäle in das Haufwerk tritt, welche von grösseren Stücken desselben Productes gebildet werden, auch nur 6 bis 8 Cubikzoll gross zu sein; ja sie können, wenn das betreffende Product sehr dicht und reich an Schwefelzink ist, sogar noch etwas kleiner sein. Silberhaltiger Rohstein, selbst wenn er eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelzink enthält, lässt sich, wie es vom Hüttenmeister *Wellner* an der Muldner Hütte bei Freiberg bewiesen worden ist, auf diese Weise mit einem Feuer so vollständig zubrennen, dass nach Beendigung des Prozesses sich im Innern des Röstes ein grosser Theil desselben — als sogenannter Stock — vorfindet, der als gut geröstet betrachtet werden kann, und nur der übrige Theil einem zweiten Feuer übergeben zu werden braucht. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass, zu Hervorbringung der zum zweiten Feuer erforderlichen Hitze, klare Kohlen, Coaks oder Cinder in dünnen Schichten mit

eingebettet werden, und dass sowohl beim ersten Feuer, als auch beim zweiten, zur besseren Concentration der Hitze, der ganze Rost an den Seiten mit Röstkläre (geröstetem klaren Rohstein von einer früheren Röstung) gedeckt wird. — Dass Hüttenproducte, die leicht schmelzen und sich schwerer oxydiren als Rohstein, sich auf diese Weise nicht mit Vortheil zubrennen lassen, vorzüglich, wenn sie viel Schwefelblei oder Schwefelkupfer enthalten und dafür der Gehalt an Schwefeleisen geringer ist, liegt auf der Hand; bei derartigen Producten muss gerade das erste Feuer mit Sorgfalt so geleitet werden, wie es der Beschaffenheit derselben angemessen ist.

Von geringerer Wichtigkeit ist eine bestimmte Grösse der einzelnen Stücke bei Erzen, die entweder nur mürbe gebrannt, oder von einem Gehalt an Hydratwasser oder Kohlensäure befreit werden sollen, und die entweder in freien Haufen oder Stadeln oder Schachtöfen geröstet werden, wie namentlich Eisenerze und Galmei, sobald erstere frei von schädlichen Einmengungen an Schwefelmetallen etc. sind. Anders verhält es sich, wenn bei einer solchen Röstung zugleich eine Oxydation eingemengter schädlicher Substanzen mit bewirkt werden soll, wobei die Stücke, vorzüglich wenn sie sehr dicht sind, soweit zerkleint werden müssen, als es die Art der Röstung überhaupt gestattet.

Ueber den chemischen Vorgang bei der Röstung der, entweder vorzugsweise aus Schwefelmetallen bestehenden, oder nur Schwefelmetalle in grösserer oder geringerer Menge eingemengt enthaltenden, Erze und Hüttenproducte in Form von Bruchstücken in freien Haufen, Stadeln oder besonderen Schacht-Röstöfen.

Will man den chemischen Vorgang bei der Röstung der, entweder aus Schwefelmetallen bestehenden oder nur Schwefelmetalle enthaltenden, Erze und Hüttenproducte in Form von Bruchstücken in freien Haufen, Stadeln oder Schacht-Röstöfen speciell verfolgen, so muss man bei demjenigen Schwefelmetalle anfangen, welches in den meisten Fällen entweder den vorwaltendsten oder einen wesentlichen Bestandtheil in dem zu röstenden Erze oder Producte ausmacht, und hierauf erst zu Ge-

mengen oder Gemischen verschiedener Schwefelmetalle übergehen, damit man das Verhalten jedes einzelnen Schwefelmetalles bei seiner Röstung für sich sowohl, als auch in Gemeinschaft mit anderen, richtig ins Auge fassen kann.

Die am meisten in Form von Bruchstücken zum Rösten gelangenden Erze und Hüttenproducte mögen daher auch in Bezug ihres Verhaltens bei der Röstung in nachstehender Reihenfolge zur Betrachtung kommen:

1) Rohstein, hauptsächlich aus Halb- und Einfach-Schwefeleisen bestehend, welcher, neben einer geringen Menge von Schwefelsilber, bisweilen noch andere Schwefelmetalle enthält;

2) Schwefelkies mit eingemengtem Kupferkies;

3) Bleistein, aus Halb- und Einfach-Schwefeleisen mit Schwefelblei, Halb-Schwefelkupfer, Schwefelzink, Schwefelsilber, und noch anderen Schwefelmetallen in geringer Menge bestehend;

4) Kupferstein und Kupferlech, hauptsächlich aus Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen in verschiedenen Verhältnissen bestehend, welche Producte bisweilen noch andere Schwefelmetalle in geringer Menge enthalten;

5) Zinkblende und zinkische Ofenbrüche, beide hauptsächlich aus Schwefelzink und mehr oder weniger Einfach-Schwefeleisen bestehend, bisweilen auch noch andere Schwefelmetalle in geringer Menge enthaltend;

6) Kupferschiefer und Alaunschiefer; erstere aus kieselsauren Verbindungen von Thonerde, mehr oder weniger Kalkerde, Kali und Eisenoxydul, sowie kohlensaurer Kalk- und Talkerde und Bitumen mit eingesprengtem Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Schwefelkies, Blende etc., und letzterer aus kieselsauren Verbindungen von Thonerde mit geringen Mengen anderer Basen, sowie Bitumen und eingesprengtem Schwefelkies, bisweilen auch schon gebildetem Alaun bestehend;

7) Eisenerze, welche zwar hauptsächlich aus Oxyden des Eisens und mehr oder weniger erdigen Theilen bestehen, aber öfters geringe Mengen von Schwefel- und Schwefelarsenmetallen enthalten;

8) Galmei, welcher der Hauptsache nach aus kohlensaurem Zinkoxyd besteht, und in der Regel frei von eingemengten Schwefelmetallen ist, aber öfters verschiedene andere Substanzen beigemengt enthält; und

9) Zinnzwitter, aus einem innigen Gemenge von Zinnstein und andern Mineralien, z. B. Arsenkies, Schwefelkies, Wolfram etc. bestehend, welcher zuweilen in Quarz und Hornstein nur fein zertheilt vorkommt.

Erläuterung des chemischen Vorganges bei der Röstung von Erzen und Hüttenproducten in Form von Bruchstücken durch Beispiele.

1) Rohstein, der Hauptsache nach aus $Fe^2 S + Fe S$ zusammengesetzt (S. 84), jedoch neben einer geringen Menge von Schwefelsilber bisweilen noch andere Schwefelmetalle enthaltend, ändert sich, bei sorgfältig geleiteter Röstung in Stadeln, grösstentheils in freies Eisenoxyd um und zwar auf folgende Weise:

Während das angezündete Brennmaterial, durch welches die Röstung des oft mehrere Hundert Centner betragenden Haufwerkes eingeleitet werden soll, in Folge der zuströmenden atmosphärischen Luft verbrennt, und dabei soviel Wärme entwickelt, als nöthig ist, um die auf demselben zunächstliegenden, oder mit der Flamme desselben zunächst in Berührung kommenden, Rohsteinstücke in schwaches Glühen zu bringen und die Affinität des Schwefels und des mit dem Schwefel verbundenen Eisens zum Sauerstoff der in den Rost eindringenden atmosphärischen Luft rege zu machen, beginnt auch sofort unter Wärmeentwickelung die Oxydation des Schwefeleisens an der Oberfläche eines jeden einzelnen daselbst befindlichen Stückes, obgleich die gasförmigen Verbrennungsproducte des noch brennenden Brennmaterials zugegen sind. Es bildet sich schweflige Säure und Eisenoxydul, während der Stickstoff des zersetzten Theils der atmosphärischen Luft gasförmig mit dem unzersetzt gebliebenen Theil derselben und den vorhandenen gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials (die, wenn die Röstung eingeleitet und das Brennmaterial bereits von seinem Gehalte an Wasserstoff befreit ist, hauptsächlich nur noch in Kohlensäure bestehen) durch die oberen kalten Schichten des Haufwerks in die Atmosphäre übergeht. Von der entstehenden schwefligen Säure entweicht ein Theil unverändert, ein anderer aber, der mit dem gebildeten Eisenoxydul noch in unmittelbarer Berührung ist, ändert sich auf Kosten einer neu hinzu-

strömenden Menge von atmosphärischer Luft in Schwefelsäure um, und verbindet sich als solche, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, mit einem Theil des Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxydul, während das übrige Eisenoxydul durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Oxyd-Oxydul umgeändert wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird aber bei zunehmender Temperatur, wie bei der Röstung von Schwefeleisen in Pulverform (S. 133), zuerst unter Entwickelung von schwefliger Säure, in einfach-schwefelsaures Eisenoxyd, und dieses hierauf, unter Abgabe seiner Schwefelsäure, die dabei das in der Nähe befindliche Eisenoxyd-Oxydul in Oxyd verwandelt, mehr oder weniger vollkommen in freies Eisenoxyd umgeändert. Das gebildete Eisenoxyd, welches jetzt nur einen dünnen Ueberzug ausmacht, ist porös genug, um atmosphärische Luft, die ununterbrochen im Uebermaass zuströmt, in seine Poren eindringen zu lassen [1]). Es oxydirt sich daher wieder ein anderer Theil des Schwefeleisens unter Wärmeentwickelung zu schwefliger Säure und Eisenoxydul; von ersterer verwandelt sich ebenfalls ein Theil durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft in Schwefelsäure, die, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, eine gleiche Wirkung hervorbringt, wie diejenige, welche sich an der Oberfläche bildete; da sie aber von dem bereits entstandenen Eisenoxyd vor schneller Entfernung einigermaassen geschützt ist, und auch die Temperatur im Innern steigt, so wirkt sie, neben dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft, nicht allein auf das neu gebildete Eisenoxydul, sondern auch schon auf das noch unveränderte Schwefeleisen oxydirend mit ein, und entweicht als schweflige Säure.

---

1) Dass die atmosphärische Luft durch die Poren des entstandenen Eisenoxydes dringt, und dabei die in denselben bereits vorhandenen heissen gasförmigen Producte der Oxydation soweit verdrängt, als sich der Sauerstoff der Luft nicht mit ihnen verbindet, beruht darauf, dass die kältere atmosphärische Luft sich stets dahin begiebt, wo die meiste Wärme entwickelt wird. Man kann dies sehr leicht beobachten, wenn man einen schwer verbrennlichen Körper in Pulverform auf einem Platinschälchen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bei Zutritt von Luft verbrennt, indem die Verbrennung allemal an der untern Seite, wo die Hitze am stärksten ist, am lebhaftesten von Statten geht. — Es liegt daher auch sehr nahe, dass die Luft wirklich in die Poren des sich bei der Röstung bildenden Eisenoxydes eindringt, weil an derjenigen Stelle des Stückes, wo die Oxydation stattfindet, die höchste von der überhaupt im Roste vorhandenen Temperatur existirt.

Die Oxydation des Schwefeleisens direct durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft lässt in dem Maasse nach, als die Bildung von Eisenoxyd an der Oberfläche der einzelnen Bruchstücke zunimmt. Der Grund hierzu liegt darin: dass die schweflige Säure, welche bei der Oxydation des gebildeten Eisenoxyduls zu Oxyd und eines Theiles des Eisens von dem, hinter der porösen Oxyd-Rinde nach dem Mittelpunkte des Bruchstückes hin befindlichen, Schwefeleisen zu Oxydul frei wird und von innen nach aussen in die Zwischenräume der entstandenen Oxydtheile dringt, den Sauerstoff der zuströmenden atmosphärischen Luft, unter Entwickelung von Wärme, nach und nach vollständiger absorbirt und dass die sich dabei bildende Schwefelsäure nicht so leicht entweichen kann, als im Anfange, weil sie durch die bereits entstandene Eisenoxydrinde sehr geschützt ist. Die weitere Oxydation des Schwefeleisens kann daher auch hauptsächlich nur durch die sich bildende dampfförmige Schwefelsäure erfolgen. Dabei entsteht ebenfalls schweflige Säure und Eisenoxydul; auch wird derjenige Theil der Schwefelsäure, welcher die Oxydation des Schwefeleisens bewirkt, sowie derjenige, welcher das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, selbst wieder in schweflige Säure umgeändert. Die auf diese Weise aus Schwefelsäure entstandene schweflige Säure wird jedoch auf ihrem Wege nach der Oberfläche jedes einzelnen Bruchstückes, so lange sie noch mit Eisenoxydtheilen in Berührung ist, und zugleich mit unzersetzter atmosphärischer Luft (die ununterbrochen langsam eindringt) zusammentrifft, unter Wärmeentwickelung abermals in Schwefelsäure verwandelt, und wirkt als solche, wenn sie in dem betreffenden glühenden Bruchstücke keine Gelegenheit findet, oxydirend zu wirken, oder sich an freie Oxyde zu binden, auf ein anderes darüber befindliches Bruchstück ein, und entweicht endlich theils als schweflige Säure, theils als Schwefelsäure in die Atmosphäre, wo letztere, da dieselbe wasserfrei ist, aus der atmosphärischen Luft Wasser aufnimmt und sich als weisser Dampf zu erkennen giebt (S. 49 Fig. 12).

So lange, als das gebildete Eisenoxyd porös und der Zutritt von atmosphärischer Luft stark genug ist, erleidet dasselbe keine Veränderung; tritt aber der Fall ein, dass die in den Poren des glühenden Eisenoxydes eingeschlossene schweflige

Säure sich in Ermangelung von atmosphärischer Luft auf Kosten des Eisenoxydes in Schwefelsäure umzuändern bestrebt, so kann leicht Eisenoxyd-Oxydul entstehen, welches nur durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure wieder in Eisenoxyd umzuändern ist. Die Oxydation des Schwefeleisens zu schwefliger Säure und Eisenoxydul, sowie die des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch Schwefelsäure, und die Umänderung der in den Poren des Eisenoxydes vorhandenen schwefligen Säure, durch Contact auf Kosten der eindringenden atmosphärischen Luft, in Schwefelsäure (wobei überall Wärme frei wird), dauert so lange fort, als die Temperatur hoch genug ist und es nicht an atmosphärischer Luft fehlt, so dass sich endlich auch der kleinste Kern von Schwefeleisen noch in Eisenoxyd umändert, und in einem so durchgerösteten Stücke, wenn dasselbe chemisch untersucht wird, nur wenig schwefelsaures Eisenoxyd auffinden lässt. Im Anfange der Röstung sind die aus dem Roste entweichenden, der Hauptsache nach aus unzersetzter atmosphärischer Luft bestehenden, Gase reicher an schwefliger Säure, als später, wo die Oxydation nur im Innern der einzelnen Stücke erfolgt und der grösste Theil der zuströmenden Luft unzersetzt durch die Zwischenräume, welche von den neben und übereinander liegenden Stücken gebildet werden, hindurchgeht. Ein gut durchgeröstetes Stück Rohstein ist leicht, sehr porös und löcherig, lässt sich leicht zerbrechen und besitzt durch und durch eine mehr oder weniger dunkelrothe Farbe; auch wird ein gut gerösteter Rohstein, wenn er frei von Eisenoxyd-Oxydul ist, im gepülverten Zustande nicht vom Magnete angezogen. Oefters haben indessen mehrere Stücke ein dunkelbläulichgraues knolliges oder knospiges Ansehen, und geben beim Zerreiben ein dunkelbbraunes Pulver, welches in der Regel dem Magnete folgt.

Zuweilen findet man auch unter den noch nicht vollständig zugebrannten Rohsteinstücken einzelne, die beim Aufschlagen einen dem Schwefelkies ähnlichen Kern enthalten. Ein solcher Kern entsteht, wenn in Ermangelung von atmosphärischer Luft, entweder schweflige Säure sich in Berührung mit Schwefeleisen in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt (S. 104), oder wenn Schwefelsäure auf Schwefeleisen nur soweit oxydirend einwirkt, dass Eisenoxydul entsteht, und Schwefel frei wird; in beiden Fällen vereinigt sich der frei werdende Schwefel unter Druck

mit dem noch unveränderten Schwefeleisen und versetzt es, da in dergleichen Fällen die Temperatur in einem solchen Stücke nicht so hoch ist, als die, bei welcher sich z. B. Schwefelkies bei Abschluss der Luft durch Abgabe von Schwefel in Magnetkies umändert, auf eine etwas höhere Schwefelungsstufe.

Oefters bilden sich auf der Oberfläche des Rostes Sublimate von Schwefel und Schwefelarsen. Diese rühren daher, dass es im Roste an gewissen Stellen an atmosphärischer Luft fehlt, und deshalb ein Theil der schwefligen Säure durch Contact in Schwefelsäure und Schwefel zerlegt wird, welcher letztere dampfförmig entweicht und, wenn er nicht heiss genug ist, selbst in Berührung mit dem durch den Rost unzersetzt hindurch gehenden Theil von atmosphärischer Luft auch nicht verändert wird, sondern sich auf der kälteren Oberfläche des Rostes zum Theil, entweder für sich, oder bei Gegenwart von Arsendämpfen in Verbindung mit Arsen als Schwefelarsen, condensirt.

Was nun diejenigen Schwefelmetalle betrifft, welche in geringer Menge im Rohstein enthalten sein können, so verhalten sich dieselben bei der Röstung des genannten Productes wie folgt:

Schwefelsilber, welches zwar in der Regel nur einen geringen, aber öfters denjenigen Bestandtheil des Rohsteins ausmacht, um dessen Gewinnung willen die Röstung überhaupt vorgenommen wird, verwandelt sich anfangs in schweflige Säure und metallisches Silber, später aber durch Einwirkung der sich bildenden Schwefelsäure in schwefelsaures Silberoxyd. Ueberzeugt man sich durch Proben auf trocknem Wege, wie der Silbergehalt in einem gut gerösteten Stücke Rohsteins vertheilt ist, so findet man fast immer, dass dasselbe an der Oberfläche um ein Weniges reicher ist als in der Mitte; und es stellt sich dieser Unterschied am deutlichsten heraus, wenn der Rohstein mehrere Procente Blei enthält. Der Grund dieser Gehaltsverschiedenheit kann ein doppelter sein: Bei Abwesenheit von Blei im Rohstein ist anzunehmen, dass im Innern des Stückes bei hoher Temperatur ein Theil des metallisch freiwerdenden Silbers, entweder schon vor seiner Umänderung in schwefelsaures Silberoxyd, oder bei theilweiser Wiederzerlegung desselben, als Silberoxyd (S. 126), flüchtig werde, sich aber auf seinem Wege in den Poren, nahe der

Oberfläche, wieder zersetze und condensire, weil daselbst die Temperatur etwas niedriger ist, oder sich wohl auch zum Theil mit Eisenoxyd oder andern noch vorhandenen Metalloxyden chemisch verbinde. Bei Gegenwart von Blei im Rohstein kann dagegen, wie dies später beim Bleistein nachgewiesen werden soll, in Folge einer Sublimation von Schwefelblei, leicht etwas Silber als Schwefelsilber mechanisch, aus der Mitte des Stückes nach dessen Oberfläche zu, mit fortgenommen werden. Wird nun die Röstung mit gehöriger Sorgfalt, d. h. bei Zuführung von nur soviel atmosphärischer Luft ausgeführt, dass die Oxydation des Schwefeleisens möglichst langsam von Statten geht, und die Hitze in den Zwischenräumen, welche von den einzelnen Rohsteinstücken gebildet werden, nicht zu hoch steigt, so ist ein sehr bemerkbarer Silberverlust nicht zu befürchten, weil diejenigen Silbertheile, welche in den untern Schichten des Haufwerkes (des Rostes) wirklich flüchtig werden, sich in den darüber befindlichen weniger heissen Schichten wieder condensiren; im Gegentheil aber, wenn die Röstung (das Zubrennen) des Rohsteins bei zu lebhaftem Luftzuge und folglich bei einem zu hohen Hitzgrade erfolgt, kann der Verlust an Silber sehr empfindlich werden. *Winkler* [1]) hat bei den Freiberger Schmelzhütten den Silberverlust beim Zubrennen von 600 Centnern Rohstein, welcher im Centner 4 Loth Silber enthielt, zu 0,89 Procent gefunden. Doch ist hierbei zu bemerken, dass die Gehaltsbestimmung der in Form von Bruchstücken gerösteten Producte, selbst wenn eine grössere Quantität derselben zu einer Durchschnittsprobe gepocht wird, immer noch etwas unsicher bleibt.

Enthält der Rohstein geringe Mengen von Halb-Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefelnickel und Schwefelkobalt, so ändern sich diese Schwefelmetalle bei der Oxydation des Schwefeleisens in theils freie, theils schwefelsaure Metalloxyde um, weshalb auch viele der einzelnen Stücke eines solchen Rohsteins, wenn der Rost nicht vor Regen geschützt ist, nach der Röstung auf ihrer Oberfläche effloresciren. Von den entstandenen schwefelsauren Metalloxyden können die des Kupfers, Zinkes, Mangans, Nickels

1) *Lampadius*, die neueren Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde etc. 1839, S. 57.

und Kobalts, soweit sie als neutrale Salze vorhanden sind, durch heisses Wasser ausgezogen werden; auch geht das schwefelsaure Silberoxyd mit in diese Auflösung über, sobald der geröstete Rohstein frei von rohen oder noch nicht vollständig oxydirten Steintheilen oder Kupferoxydul ist, die sämmtlich eine Ausfällung des Silbers in metallischem Zustande aus der Auflösung bewirken. Man findet daher auch in den Sohlen alter unüberbauter Röststadeln, wenn dieselben einer Reparatur unterworfen werden, schwefelsaure Salze von Kupfer, Zink, Mangan etc., die oft eine merkliche Menge von Silber enthalten, und sämmtlich durch Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit auf das geröstete Erz oder Product in aufgelöstem Zustande dahin gelangt sind. Das schwefelsaure Bleioxyd ist zwar ebenfalls, wie die andern schwefelsauren Metalloxyde in der ganzen, hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehenden Masse vertheilt, doch ist die Oberfläche jedes einzelnen Stückes fast stets etwas reicher an schwefelsaurem Bleioxyd als die Mitte; auch finden sich in den Höhlungen der gut durchgerösteten Stücke zuweilen lose, leicht zusammendrückbare wollige Kügelchen oder nur zartfaserige kleine Partieen von schneeweisser Farbe, die aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen, und — wie später beim Bleistein speciell gezeigt werden soll — dadurch entstanden sind, dass ein Theil des Schwefelbleies dampfförmig in diese, jedenfalls schon im rohen Rohsteine vorhanden gewesenen, Höhlungen gelangte und daselbst oxydirt wurde.

Ein Gehalt an Arsen geht grösstentheils als arsenige Säure und Arsensuboxyd in die Atmosphäre über; dabei bildet sich indessen auf der Oberfläche des Rostes, in Folge der Abkühlung, ein Beschlag von krystallinischer arseniger Säure, die öfters von Schwefelarsen pommeranzengelb bis roth gefärbt ist.

Ein Gehalt an Schwefelantimon verwandelt sich theils in antimonige Säure (Antimonoxyd), von welcher ein Theil in die Atmosphäre übergeht, ein anderer aber sich auf der Oberfläche des Rostes condensirt; theils bildet sich auch eine Verbindung von antimoniger Säure und Antimonsäure, und es entstehen, wenn ausser Schwefeleisen noch andere Schwefelmetalle vorhanden sind, wahrscheinlich auch antimonsaure Metalloxyde.

Während die Oxydation jedes einzelnen Bruchstückes in den unteren Schichten des zu röstenden Haufwerkes sich in vollem

Gange befindet, wird soviel Wärme frei, als nöthig ist, um die darüber befindlichen Schichten ebenfalls zur Röstung vorzubereiten; es beginnt daher daselbst die Röstung auch schon, noch ehe eine solche in den unteren Schichten beendigt ist, sobald es nicht an der dazu erforderlichen atmosphärischen Luft mangelt. Die Röstung der einzelnen Stücke schreitet so nach und nach, im Verlauf mehrerer Wochen fort, bis endlich in Folge einer Abkühlung von aussen die Temperatur im obern Theile abnimmt, und der Prozess von selbst aufhört; wobei gewöhnlich die oberste Schicht des Haufwerkes, wenn sie nicht mit klarem Rohstein von früheren Röstungen (sogenannter Röstkläre) bedeckt ist, fast unverändert bleibt, und deshalb einer weitern Röstung ausgesetzt werden muss; wozu man die grösseren Stücke zerschlägt, damit frische Bruchflächen entstehen. Da sich aber in dem durchgerösteten Haufwerke oft Stücke befinden, die nicht vollkommen in Eisenoxyd umgeändert worden, sondern noch mit mehr oder weniger Eisenoxyd-Oxydul gemengt geblieben sind, und selbst noch unveränderte Rohsteintheile oder wohl gar, wie schon oben S. 182 bemerkt wurde, einen kiesigen Kern eingeschlossen enthalten, so muss zuweilen auch ein grosser Theil des wirklich im Feuer gewesenen Haufwerkes mit zur zweiten Röstung genommen werden. Aus dem Vorhandensein dieser letzteren unvollkommen gerösteten Stücke geht hervor: dass Umstände eingetreten sind, die entweder der atmosphärischen Luft den nöthigen Zutritt nicht gestattet haben, wodurch der Oxydationsprozess unterbrochen und das bereits gebildete Eisenoxyd durch die in den Poren eingeschlossene schweflige Säure in Eisenoxyd-Oxydul umgeändert wurde, oder dass durch ungleichmässige Vertheilung des Luftzuges an manchen Stellen eine zu starke Abkühlung, und mithin ebenfalls eine Unterbrechung der bereits eingeleiteten Oxydation stattgefunden hat.

Wird Schwefeleisen, welches auf einer hohen Schwefelungsstufe steht, wie namentlich Schwefelkies, in freien Haufen oder in Stadeln geröstet, so entweicht, wenn die Röstung in der untern Schicht des Haufwerkes eingeleitet ist, in Folge der dabei frei werdenden Wärme, aus der darüber befindlichen Schicht, während dieselbe zur Röstung vorbereitet wird, zugleich ein Theil des Schwefels dampfförmig, der, da die Temperatur daselbst noch nicht hoch genug ist, als dass er

sich auf Kosten der mit den Gasen und Dämpfen gemeinschaftlich aufsteigenden, noch unvollkommen zersetzten atmosphärischen Luft in schweflige Säure verwandeln könnte, aufgefangen und gewonnen werden kann, wenn das Haufwerk mit einer beweglichen Decke versehen ist, wie z. B. am Unterharz, oder wenn die Röststadel mit einer besonderen Condensationsvorrichtung in Verbindung steht. Das zurückbleibende Schwefeleisen von niedrigerer Schwefelungsstufe, wie es von der Oberfläche jedes einzelnen Stückes aus nach innen zu endlich in Magnetkies übergeht, wird porös, bekommt, wenn die Oxydation lebhaft von Statten geht, Risse oder berstet auf, und die eigentliche Röstung, bei welcher derselbe chemische Vorgang stattfindet wie beim Rohstein, schreitet schnell vorwärts. Lässt man die Oxydation bei wenig Zutritt von atmosphärischer Luft nur langsam von Statten gehen, so ändern sich die einzelnen Stücke von Schwefelkies grösstentheils, mit Beibehaltung ihrer Form (sobald sie nicht durch Druck verändert werden) nur in poröses Eisenoxyd um, welches jedoch nicht ganz frei von schwefelsaurem Eisenoxyd ist. Enthält der Schwefelkies mehr oder weniger Arsenkies beigemengt, so entweicht fast alles Arsen dampfförmig, und zwar theils als metallisches Arsen, theils als Arsensuboxyd, und theils als arsenige Säure, so dass in diesem Falle der sich condensirende Schwefel stets mit Schwefelarsen verunreinigt wird. Sind dem Schwefelkies vielleicht neben Silber auch andere Metalle (Kupfer, Blei, Zink etc.) an Schwefel gebunden, beigemengt, so ändern sich dieselben bei der Röstung theils in freie, theils in schwefelsaure Metalloxyde um (S. 184). Derselbe chemische Vorgang findet auch statt, wenn Schwefelkies, behufs einer Gewinnung von Schwefelsäure, in einem kleinen Schachtofen geröstet wird; nur mit dem Unterschiede, dass, da der Luftzug stärker und die Temperatur höher ist, auch der dampfförmig frei werdende Schwefel sich in schweflige Säure umändert.

2) Schwefelkies, $Fe S^2$, mit eingemengtem Kupferkies, $Cu^2 S$, $\dot{F}e^2 S^3$. Werden Erze in Form von Bruchstücken, und zwar von 24 bis circa 30 Cubikzoll Grösse, in freien Haufen geröstet, die ausser Schwefeleisen auch Schwefelkupfer enthalten, so ändert sich das Schwefeleisen zwar ebenfalls auf die im Vorhergehenden angegebene Weise in Eisenoxyd um,

aber das Schwefelkupfer zeigt, wenn es mit Schwefeleisen verbunden ist, welches auf einer hohen Schwefelungsstufe steht, ein ganz eigenthümliches Verhalten. Ist der Gehalt an Schwefelkupfer im Vergleich zu einem solchen Schwefeleisen gering, so zieht sich im Verlauf der Röstung in jedem einzelnen Stücke das darin vertheilte Schwefelkupfer nach innen zusammen, und es entsteht von der Oberfläche herein eine poröse Kruste von Eisenoxyd, die nur äusserst wenig oder gar kein Kupferoxyd enthält. Wird ein in seiner Röstung ziemlich weit vorgeschrittenes Stück durch die Mitte entzwei geschlagen, so bemerkt man, wie der noch rohe, aber an Kupfer reichere Kern, welcher gewöhnlich das Ansehen von Kupferkies und bisweilen von Buntkupfererz besitzt, von dem Eisenoxyde ganz scharf begrenzt ist, und sich an der Grenze am reichsten an Kupfer zeigt. Bei fortgesetzter Röstung zieht sich in den einzelnen Stücken der Gehalt an Kupfer nur noch so lange zusammen, als noch Anderthalb-Schwefeleisen, $Fe^2 S^3$, vorhanden ist; dann entsteht aber neben Eisenoxyd auch leicht etwas Kupferoxydul, und es bleibt endlich ein kleiner Kern, welcher in seiner Zusammensetzung einem reichen Kupfersteine nahe kommt. Bei einer noch weiter fortgesetzten Röstung würde sich, aus Gründen auf die beim Rösten des Kupfersteins speciell eingegangen werden soll, sogar metallisches Kupfer ausscheiden.

Das Verhalten des Schwefelkupfers in Verbindung oder im Gemenge mit schwefelreichem Schwefeleisen bei der Röstung, hat schon im vorigen Jahrhundert Veranlassung gegeben, auf Foldals Kupferwerk in Norwegen beim Rösten des kupferkieshaltigen Schwefelkieses mit 3 bis 4 Procent Kupfergehalt, ein eignes Röstverfahren einzuführen, welches „Kern-Rösten“ genannt wird, und welches darin besteht, das Erz nicht stärker oder länger zu rösten, als nothwendig ist, um einen noch unzersetzten Kern von kupferreichem Schwefelmetall in jedem einzelnen Stücke zu erlangen.[1]) Dasselbe Verfahren hat man auch auf anderen Kupferhüttenwerken eingeführt, wo man kupferarme kiesige Erze auf Kupfer zu verarbeiten hat. Ist die Röstung so weit erfolgt, dass eine hinreichende Concentration des

1) *Bredberg* in *Erdmann's* Journal für technische und ökonomische Chemie, Bd. IV, S. 303 und Bd. V, S. 249.

Schwefelkupfers bewirkt worden ist, so findet eine mechanische Scheidung der, hauptsächlich aus Eisenoxyd und sehr wenig Kupferoxyd bestehenden, Krusten von den kupferreichen rohen Kernen statt. Die kupferarmen Krusten werden entweder als unbrauchbar über die Halde gestürzt, oder nach Befinden noch zur Vitriolbereitung etc. benutzt, während die kupferreichen Kerne dem Schmelzprozesse übergeben werden.

Ueber die Ursache dieses merkwürdigen Erfolgs spricht sich *Karsten*[1]) in der Meinung, dass sich neben dem Schwefeleisen auch Schwefelkupfer mit oxydire, dahin aus: „Schwefelkupfer und Kupferoxyd zersetzen sich ohne Zweifel schon in einer niedrigeren Temperatur als Schwefeleisen und Eisenoxyd. Das entstehende regulinische Kupfer entzieht dem Schwefelkiese den Antheil Schwefel, welchen der Kies abgeben kann, um eine niedrigere Schwefelungsstufe zu bilden etc.“

Werther[2]) beschreibt das Verfahren bei der Kernröstung auf dem k. k. Kupferwerke zu Agordo, wo man jährlich 270—280,000 Centner Erze auf Kupfer verhüttet, die hauptsächlich aus Schwefelkies bestehen, aber durchschnittlich 1½—2 Procent Kupfer enthalten, und daher erst in faustgrossen Stücken in pyramidalen Haufen, um welche sich Bretergehäuse zum Auffangen von Schwefel befinden, in Quantitäten von 3000 metrischen Centnern in circa 10 Monaten so weit geröstet werden, bis sich in jedem einzelnen Stücke ein Kern (Tazzoni genannt) gebildet hat, der aus einer zusammengeschmolzenen Masse von Schwefelmetallen besteht, welche oft gegen 40 Procent Kupfer enthält, während die äussere Umhüllung aus Oxyden und schwefelsauren Salzen des Eisens und Kupfers, letzteres selten im Betrage bis zu 1 Procent besteht und ausgelaugt wird. *Werther* nimmt zur Erklärung eines solchen Röstprozesses an: dass, da der Gehalt des Schwefeleisens den des Schwefelkupfers bei weitem überwiegt, und die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen grösser ist, als zum Kupfer, das Schwefelkupfer seinen Schwefel beibehalte, während der grösste Theil des Schwefeleisens oxydirt werde; ferner, dass die bei der Oxydation sich entwickelnde Temperatur das

1) Dessen System der Metallurgie, Bd. III, S. 433.
2) Journal für praktische Chemie, Bd. 58, S. 321; auch Berg- und hüttenmännische Zeitung 1853, S. 439.

Schwefelkupfer und das etwa noch nicht oxydirte Schwefeleisen zum Schmelzen bringe, und beide Schwefelmetalle im vereinigten Zustande durch die schon gebildete poröse Kruste von schwefelsauren Salzen und Oxyden durchsickeren; und wenn die durchschmelzenden Schwefelmetalle auf ihrem Wege etwa schon oxydirtes Kupfer antreffen sollten, dieses seinen Sauerstoff gegen den Schwefel des Schwefeleisens austausche, und das entstehende Schwefelkupfer mit den angekommenen Schwefelmetallen, die an Kupfer reicher geworden, tiefer fliesse. Liege ein Erzstück sehr hohl und frei, so dass die durchdringende Luft es auch von unten treffen könne, so werde der Oxydationsprozess und vielleicht dieselbe eben erörterte Erscheinung von unten nach der Mitte zu eintreten. Es könne aber ein Abfliessen der Schwefelmetalle nur nach unten zu stattfinden, und man müsse alsdann die chemische Zersetzung einer solchen abgeflossenen Partie in der porösen Hülle des darunter liegenden Erzstückes suchen und ebenso die Bildung von Tazzoni in diesem etc.

Zum Schluss bemerkt *Werther* noch, dass man eine Unterstützung dieser Ansicht über die Entstehung der Tazzoni auch in der Lage derselben finde, indem sich dieselben selten in der Mitte, sondern meistens in dem unteren Theile des Innern der einzelnen Stücke befinden.

Sehr ausführlich spricht sich der k. k. Inspector *v. Lürzer* in einem Bericht an das hohe k. k. Ministerium für Landescultur und Bergwesen in Wien über das Kernrösten auf dem k. k. Kupferwerke zu Agordo aus. [1]) Zur richtigen Auffassung der Erscheinung des Kernröstens hat *v. Lürzer* dieselbe Schritt vor Schritt verfolgt, indem er Stücke aus den verschiedenen Theilen des Rösthaufens nahm, die einer verschiedenen Temperatur und Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen waren, und gleichsam die verschiedenen Stadien repräsentirten, die jedes einzelne gaar geröstete Stück zu durchlaufen gehabt hatte, bis der Kern vollkommen ausgebildet war.

Ein Stück vom ersten Stadium, an welchem an der ganzen Oberfläche die Röstung eingeleitet und bemerkbar in das Innere

---

1) *Tunner's* Jahrbuch der k. k. Montan-Lehranstalt zu Leoben, Bd. III, S. 339.

eingedrungen war, zeigte, als es durch die Mitte entzwei geschlagen wurde, bis auf eine eine Linie dicke Kruste von Eisenoxyd, noch unveränderten Kies. Die Grenze zeichnete sich an der äusseren Stelle durch ein schwaches Streifchen aus, welches von der übrigen Kiesmasse insofern verschieden war, als es mehr das Ansehen des Kupferkieses besass. Ein Stück vom zweiten Stadium, nämlich nach Verlauf der halben Röstperiode, zeigte auf seiner Bruchfläche, ausser einer dicken bis auf die halbe Stärke reichenden Eisenoxydkruste, in der Mitte deutlich mehrere concentrische Lagen, die einen Kern von unveränderter Kiesmasse umschlossen. Die den Kies zunächst umgebende Lage hatte das Ansehen des Kupferkieses; auf diese folgte eine Lage, welche dem Buntkupfererz am nächsten kam, und zwischen dieser Lage und der Kruste von Eisenoxyd befand sich eine Lage, die sich, zum Theil blau angelaufen, dem Ansehen des Kupferglanzes näherte. In der äusseren Kruste von Eisenoxyd befand sich etwas Kupferoxyd, und zwar so, dass der Gehalt desselben von aussen nach innen zunahm. Ein Stück vom dritten Stadium, wo die Röstung schon beinahe vollendet war, zeigte in seinem Innern zwar keinen unveränderten Kern von Kies mehr, aber doch noch mehrere gelbe, röthliche und blauliche Partieen innerhalb der auf der Bruchfläche schon weit vorwaltenden äusseren Rinde, sowie in der letzteren selbst noch einige Schichtungen. Ein Stück vom vierten Stadium, welches als völlig gaar geröstet betrachtet wurde, zeigte nur eine gleichartige Masse als Kern, von der Farbe und dem Glanze des Kupferglanzes oder richtiger, des reinen Kupfersteins (Dünnlechs), welche von einer ebenfalls gleichartigen Masse (Eisenoxyd ohne Streifen) umgeben war. — Bei grossen Stücken von länglicher Gestalt sollen sich nicht selten zwei oder mehrere solcher Kerne ausbilden, vorzüglich wenn die Stücke durch Schiefertheilchen getheilt sind.

Die im Laboratorium des k. k. Hauptmünzamtes in Wien mit einer schon ursprünglich sehr kupferreichen auf einen Kern gerösteten Kiesstufe vorgenommenen Analysen haben folgende Bestandtheile gegeben:

Reines Kernerz.

Kupfer	=	41,64
Eisen	=	28,76
Schwefel	=	29,28
Gangart	=	0,08
Verlust	=	0,24
		100

Anmerkung. Es nähert sich dasselbe der Zusammensetzung von $3 Cu^2S + 4 FeS$.
D. Verf.

Beste (innerste) Kernerzrinde.

Kupfer	=	3,31
Kupferoxyd	=	1,58
Eisenoxydul	=	0,10
Eisenoxyd	=	85,70
Schwefel	=	0,92
Schwefelsäure	=	2,50
Gangart	=	2,85
Glühverlust	=	3,04
		100

Zu vorstehenden Resultaten ist in dem Berichte noch bemerkt, dass der Kupfergehalt in den äusseren Partieen der Rinde um vieles geringer sich ergeben haben würde, und bei der absichtlichen Wahl der innersten Rinde, sehr möglich selbst Partieen vom Kern darunter gekommen seien.

Zur Erklärung des chemischen Vorganges bei der Kernröstung, nimmt *v. Lürzer* folgende aus der Chemie bekannte Thatsachen zum Anhalten: 1) dass metallisches Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel hat, als metallisches Eisen; 2) dass Schwefelkupfer in der Hitze viel schwieriger zu zerlegen ist, als Schwefeleisen; 3) dass Kupferoxyd und Schwefeleisen in der Hitze derartig auf einander wirken, dass Schwefelkupfer gebildet wird, wogegen Eisenoxyd auf Schwefelkupfer beinahe ohne Wirkung bleibt; endlich 4) dass auch Kupferoxyd und Schwefelkupfer unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas sehr leicht auf einander einwirken, und bei zureichender Schwefelmenge alles Kupfer darin aufgelöst wird. Die Erklärung selbst, wie sie *v. Lürzer* giebt, mag der Vollständigkeit wegen wörtlich folgen.

„Im Beginn der Röstung wird zunächst aus der äussersten Schicht Schwefel entbunden, und dieser, insofern atmosphärische Luft genügend vorhanden, meist zu schwefliger Säure oxydirt und als solche verflüchtigt. Ist aus der äussersten Lage aller abdestillirbare Schwefel ausgetrieben, so werden die entstandenen Halb-Schwefelmetalle selbst durch den Luftzutritt oxydirt, und zwar zunächst das leichter zerlegbare Schwefeleisen, woraus zunächst Eisenvitriol, und aus diesem sodann unter Entweichung von wasserfreier Schwefelsäure Eisenoxyd

gebildet wird. Das ursprünglich vorhandene Schwefelkupfer, der Kupferkies, wird anfangs sonder Zweifel auch einen Theil Schwefel abgeben, allein vermöge der grösseren Verwandtschaft zwischen Schwefel und Kupfer, ersetzt sich der abgängige Schwefel aus der zunächst dahinter befindlichen, mittlerweile durch die Hitze in erweichten Zustand versetzten Lage von Eisenkies, oder vielmehr, die einzelnen angegriffenen Kupferkiestheilchen begeben sich zur grösseren Masse des Schwefels nach hinten (nach innen). Auf diese Art erklärt sich die Entstehung des Streifchens Kupferkies, welches bei den Stufen des ersten Stadiums an der Grenze des dahinter noch unzerlegten Kieses abgelagert erscheint."

„Sowie nun die Röstung durch die beständige Einwirkung der Hitze und der oxydirenden Luft von aussen nach innen fortschreitet, wird das Streifchen Kupferkies auf der äusseren Seite beständig zerlegt, aber das entstandene Halb-Schwefelkupfer (später auch metallische oder oxydirte Kupfer) wird von dem übrigen Schwefelkupfer aufgenommen, und dadurch dem ganzen Streifen Schwefelkupfer die Kraft ertheilt, vermöge welcher das dem Schwefel näher verwandte Kupfer, das Schwefeleisen zerlegt, und somit eigentlich der hinter dem Kupferkies-Streifen befindliche Eisenkies beständig zerlegt und entschwefelt wird, obgleich der oxydirende Angriff auf der vorderen Seite des Kupferkies-Streifens selbst stattfindet. Dabei schreitet der Streif oder Ring von Schwefelkupfer von allen Seiten continuirlich, wiewohl sehr langsam, nach innen vor, nimmt alle am Wege dahin befindlichen Kupfertheilchen in sich auf und wird nur dann einzelne Partikeln von Schwefelkupfer zurücklassen, wenn die eingemengten Bergarten ein mechanisches Hinderniss bilden, oder der regelmässige Verlauf des Röstprozesses durch ungleiche Erhitzung oder ungleichen Luftzutritt, theilweise gestört wird. Jene Theilchen des Schwefelkupfers, die einmal aus dem Zusammenhange des besprochenen Streifchens, Ringes oder der Hülle von Kupferkies gekommen sind, die werden unvermeidlich der weiteren Oxydation und zum grössten Theile der vollständigen Zerlegung unterzogen bleiben; sie bilden den in der Kernerzrinde vorfindigen Halt an Kupfervitriol, Kupferoxyd oder zum Theil an Unter-Schwefelkupfer. Durch die beim Vordringen der Kupfer-

kieshülle stattfindende Aufnahme neuer Partieen von Kupferkies, wird die Masse derselben immer grösser, und da gleichzeitig deren äussere Fläche immer mehr abnimmt, so wird die Breite des Streifens (die Dicke der Hülle) aus diesen beiden Ursachen rasch zunehmen, wogegen die Berührungsfläche mit der beständig abnehmenden Menge des noch unzerlegten inneren Kieskernes rasch abnehmen muss. Hierdurch werden der Ergänzung des Schwefels auf der inneren Seite immer mehr mechanische Hindernisse entgegengesetzt, sie erfolgt im Vergleich zum äusseren Angriff nicht mehr energisch genug, und so entstehen an der äusseren Seite des mehr gedachten Ringes Streifen von der nächst niederen Schwefelungsstufe des Kupfers, von dem Buntkupfererz (später auch zum Theil von Kupferglas), wie das Stück des zweiten Stadiums deutlich erkennen lässt. Hierbei wirkt sodann das äusserlich angegriffene Buntkupfererz auf den Streifen von Kupferkies und dieser auf den noch unzerlegten Kernkies."

„Wenn endlich der innerste Kern von rohem Kies ganz verschwunden, folglich keine Ergänzung von Schwefel weiter möglich ist, müssen jedenfalls zunächst die äusseren Partieen der Schwefelkupfermasse auf eine niedere Schwefelungsstufe gebracht werden, wie das Stück des dritten Stadiums weist; bis endlich im letzten Stadium der noch bleibende Kern von Schwefelkupfer gänzlich in den Zustand des Unter-Schwefelkupfers gebracht erscheint. Bei noch weiter fortgesetzter Röstung würde zwar theilweise eine weitere Zerlegung durch Oxydation möglich, jedoch ohne Zweck und eine vollständige Zerlegung, bei der Schwierigkeit derselben, im vorliegenden Falle gar nicht zu erzielen sein. — Da mit der Abnahme von Schwefel im Schwefelkupfer die Flüssigkeit der Masse ingleichen abnimmt, so folgt schon hieraus allein, dass immer mehr Schwefelkupfer mechanisch zurückbleiben wird, je näher die Hülle des Schwefelkupfers dem Centrum rückt. Ueberdies ist begreiflich, dass um so leichter etwas zurückbleiben kann, je mehr Masse fortbewegt wird."

In Bezug der nach dem Innern fortschreitenden Oxydation nimmt *v. Lürzer*, ebenfalls wie *Karsten* (S. 172) an, dass dieselbe vorwaltend dadurch bewirkt werde, dass das an der äusseren Fläche gebildete Eisenoxyd einen Theil Sauerstoff an

die Schwefelmetalle nach innen abgäbe, dadurch zwar auf eine Zeit lang zu Eisenoxydul, sehr bald aber wieder durch beständige Aufnahme des Sauerstoffs von aussen, wieder zu Oxyd werde.

Wenn, wie wohl kaum zu bezweifeln ist, angenommen werden kann: 1) dass von einer aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer bestehenden, bis zum anfangenden Glühen erhitzten Verbindung, in welcher das Schwefeleisen vorwaltet, bei Einwirkung des Sauerstoffs der hinzutretenden atmosphärischen Luft, das Schwefeleisen eher oxydirt wird, als das Schwefelkupfer; dass ferner 2) wenn das Schwefeleisen auf einer hohen Schwefelungsstufe steht, oder wenn die bezeichnete Verbindung mit Schwefeleisen von der höchsten Schwefelungsstufe — mit Schwefelkies — gemengt ist, in der Glühhitze Schwefel dampfförmig frei wird, und dabei das Kupfer so lange vor Oxydation geschützt ist, als noch Schwefeldämpfe mit demselben in Berührung kommen; auch dass 3) bei der Oxydation des Schwefeleisens und der Bildung von Schwefelsäure soviel Wärme an der betreffenden Stelle entwickelt wird, als nöthig ist, um das Halb-Schwefelkupfer bei seiner ziemlich leichten Schmelzbarkeit so weit zum Schmelzen zu bringen, dass es sich mit dem daselbst ebenfalls erweichten Gemenge vereinigen kann: so lässt sich, unter Berücksichtigung der Gründe, auf welchen die Bildung von freien und schwefelsauren Metalloxyden beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten in Form von Bruchstücken beruht (S. 173), für die K e r n - R ö s t u n g folgende Erklärung geben.

Während der Sauerstoff der atmosphärischen Luft auf die Oberfläche der bereits durch Erhitzen zur Röstung vorbereiteten Bruchstücke, nachdem aus denselben schon ein kleiner Theil des Schwefels dampfförmig entwichen ist, oxydirend einwirkt, und sich schweflige Säure und Eisenoxydul bilden, wird durch Contact ein Theil der schwefligen Säure auf Kosten der fortwährend zuströmenden atmosphärischen Luft in Schwefelsäure verwandelt, der übrige grössere Theil wird aber verflüchtigt. Die entstandene Schwefelsäure verbindet sich entweder mit einem Theile des Eisenoxyduls zu schwefelsaurem Eisenoxydul, oder (da diese Verbindung bei erhöhter Temperatur sehr bald in schwefelsaures Eisenoxyd und dieses wieder in freies Eisenoxyd

13 *

kieshülle stattfindende Aufnahme ne...
wird die Masse derselben immer
deren äussere Fläche immer me...
des Streifens (die Dicke der H...
rasch zunehmen, wogegen
ständig abnehmenden Me...
Kieskernes rasch abneh...
gänzung des Schwefel...
mechanische Hindern...
gleich zum äussere...
so entstehen an ...
Streifen von de...
von dem Bu...
glas), wie ...
lässt. Hi...
kupferer...
noch r...

...enn die Erhitzung
...enoxyd, und er
...vefelsäure.
. Sauersto...
... dieses
...ender
...u.

...ur ausge...
...chwefeleisens und der
...e und Eisenoxydul, sowie des
...en Säure zu Schwefelsäure erzeugt
...sigen Zustand über, und vereinigt sich,
...erwandtschaft zum Schwefeleisen, mit den
...mit ihm in Berührung stehenden Schwefelmetallen
ver... ...efeleisen und Schwefelkupfer, so dass daselbst eine
r... ...hung des Kupfergehaltes bewirkt wird. In der Zeit, als
dieses alles geschieht, wirkt der Sauerstoff der ununterbrochen zutretenden atmosphärischen Luft so lange direct auf das Schwefeleisen oxydirend ein, als die sich bildende Kruste von Eisenoxyd noch ganz dünn ist. Dabei wird fortdauernd schweflige Säure und Eisenoxydul gebildet; erstere ändert sich auf die bereits angegebene Weise zum Theil in Schwefelsäure und letzteres, wie ebenfalls angegeben, in Eisenoxyd um; auch wird in Folge der bei der Oxydation frei werdenden Wärme aus demjenigen Theile des auf einer hohen Schwefelungsstufe stehenden Schwefeleisens, welcher sich der Oberfläche am nächsten befindet, Schwefel in geringer Menge dampfförmig entwickelt, und das frei werdende Halb-Schwefelkupfer tritt mit den unmittelbar dahinter befindlichen Schwefelmetallen in Verbindung. In dem Maasse, als die Kruste von Eisenoxyd an Dicke zunimmt, nimmt die Oxydation des Schwefeleisens direct durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ab, dagegen aber durch die sich bildende Schwefelsäure zu; weil in den Poren der Eisenoxydkruste sich schwefligsaures Gas und Schwefeldämpfe befinden, die den Sauerstoff der eindringenden atmo-

sphärischen Luft absorbiren, noch ehe dieselbe zu den Schwefelmetallen gelangt. Ist die Röstung auf diese Weise eine Zeit lang im Gange gewesen, so hat sich alles Schwefelkupfer, welches anfangs in dem jetzt aus Eisenoxyd bestehenden Theile des Erzstückes vertheilt war, zurückgezogen und bildet nun in Verbindung mit Schwefeleisen ein Streifchen, welches das Ansehen des Kupferkieses, $Cu^2 S + Fe^2 S^3$, besitzt, und auch ähnlich zusammengesetzt ist. Beistehende Fig. 21 mag den

Fig. 21.

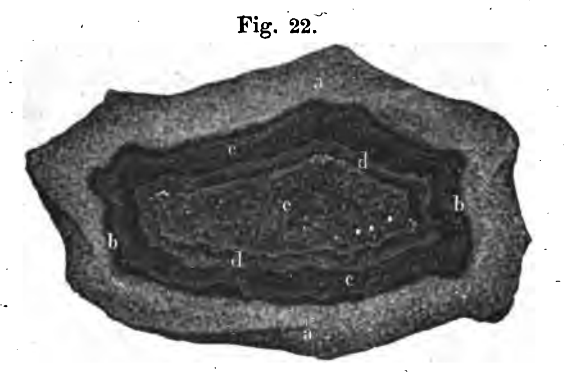


Durchschnitt eines so weit gerösteten Erzstückes näher bezeichnen. *a a* ist die äussere, aus Eisenoxyd bestehende Hülle, *b b* die Stärke des Kupferkiesstreifchens und *c* der noch unveränderte Kies, welcher jedoch zuweilen auf dem Bruche bunt angelaufen erscheint.

Bei fortdauernder Röstung wird von der kupferreicheren, neuen Verbindung stets nur das Schwefeleisen durch die sich bildende Schwefelsäure oxydirt, weil das Schwefelkupfer durch die fortwährend aus dem Innern in geringer Menge sich entwickelnden Schwefeldämpfe geschützt ist; und die Anreicherung an Kupfer geht ununterbrochen fort, so dass nach und nach eine Verbindung entsteht, die der Zusammensetzung des Buntkupfererzes, $3 Cu^2 S, Fe^2 S^3$, nahe kommt. So lange, als die zur Austreibung des im Ueberschusse vorhandenen Schwefels erforderliche Hitze noch nicht bis auf den Mittelpunkt des Stückes eingedrungen ist, und die sich fortwährend entwickelnden Schwefeldämpfe in Folge der in den Poren der Eisenoxydkruste eingeschlossenen Gase und Dämpfe von schwefliger Säure

und resp. Schwefelsäure nur unter Druck langsam entweichen können, bleibt auch das Schwefelkupfer vor Oxydation geschützt, so dass selbst die dem Buntkupfererz ähnlich zusammengesetzte Verbindung sich in eine noch kupferreichere verwandeln kann, die der Zusammensetzung des Kupferlechs $Cu^2 S, Fe S$, entspricht. Da aber bei Zunahme der Temperatur, nach der Mitte der einzelnen Stücke hin, eine Erweichung der an Schwefel ärmer gewordenen Kiesmasse entsteht, so drängt sich das Schwefelkupfer immer weiter nach der Mitte hin, und es entstehen dadurch verschiedene Verbindungen des Schwefelkupfers mit Schwefeleisen; weshalb auch in einer gewissen Periode der Röstzeit vom Mittelpunkte aus der innerste Kern *e* der beistehenden Fig. 22, welche den Durchschnitt einer in

Fig. 22.



der Röstung begriffenen Kiesstufe vorstellt, fast noch aus unverändertem Kies besteht, dann sich aber eine Verbindung *d* zeigt, die das Ansehen des Kupferkieses hat, an diese sich eine Verbindung *c* anschliesst, die dem Buntkupfererz gleicht und diese nach der Eisenoxydkruste *a* hin, in eine Verbindung *b* übergeht, die der Zusammensetzung des Kupferlechs nahe kommt; wobei jedoch bemerkt werden muss, dass die Grenzen zwischen den einzelnen Verbindungen nicht immer sehr scharf sind. Hört endlich die Entwickelung von Schwefeldämpfen auf, so sucht sich, bei hinreichend hoher Temperatur, das Schwefelkupfer im Schwefeleisen gleichmässig zu vertheilen, die Oxydation des Schwefeleisens geht aber auf Kosten der sich bildenden Schwefelsäure so lange fort, bis endlich eine Verbindung (als Kern) entsteht, die der Zusammensetzung des

Kupferlechs nahe kommt, ohne dass dabei eine merkliche Menge von Schwefelkupfer mit oxydirt wird.

Wollte man die Röstung noch weiter fortsetzen, so würde neben schwefliger Säure und Eisenoxydul sich auch Kupferoxydul bilden. Während dabei die schweflige Säure durch Contact auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft sich in Schwefelsäure und das Eisenoxydul durch dieselbe sich in Eisenoxyd umänderte, würde durch gegenseitige Zersetzung des Kupferoxyduls und eines Theiles des Schwefelkupfers metallisches Kupfer ausgeschieden werden, welches, da nur noch Einfach-Schwefeleisen vorhanden ist, sich nicht wieder in Schwefelkupfer umändern könnte.

In der Zeit, in welcher das in jedem Stücke vertheilte Schwefelkupfer sich bei der Oxydation des Schwefeleisens nach innen begiebt, können zuweilen mechanische Hindernisse eintreten, die verursachen, dass einzelne Theile desselben zurückbleiben, wenn z. B. Bergarten eingemengt sind, oder in Folge einer zu niedrigen Temperatur eine Adhäsion zwischen dem oxydirten Eisen und dem Schwefelkupfer stattfindet. Die zurückbleibenden Schwefelkupfertheile oxydiren sich und verwandeln sich, da Schwefelsäure auf dieselben einwirkt, grösstentheils in schwefelsaures Kupferoxyd; doch kann auch durch gegenseitige Zersetzung von Kupferoxyd oder Kupferoxydul und Schwefelkupfer selbst etwas Kupfer metallisch ausgeschieden werden. Da nun bei fortschreitender Röstung nach innen, die Schwefelmetalle immer reicher an Kupfer werden, so wird auch der Gehalt an Kupfer, theils in oxydirtem, theils in metallischem Zustande, in der Eisenoxydkruste von aussen nach innen zunehmen, wenn sich der Concentration des Schwefelkupfers mechanische Hindernisse entgegenstellen.

Wenn sich nun der kupferreiche Kern nicht immer in der Mitte der gerösteten Stücke, sondern meist in dem untern Theile, zuweilen sogar in dem obern Theile befindet, so ist wohl auch der von *Werther* (S. 190) angeführten Ansicht, dass die kupferreiche Verbindung in flüssigem Zustande durch die poröse Eisenoxydkruste hindurch sickere und zuweilen mit dem darunter befindlichen Stücke in Berührung komme, beizustimmen.

Was die Gewinnung von Schwefel bei einer solchen Röstung betrifft, so kann diese, verhältnissmässig zur gesammten Schwe-

falmenge, nur gering sein, weil derjenige Schwefel, welcher während der Röstung dampfförmig aus dem Innern der einzelnen Stücke entweicht, zum Theil schon in den Poren des sich bildenden Eisenoxydes, zum Theil auch in den Zwischenräumen, die von den einzelnen Erzstücken gebildet werden, durch die eindringende atmosphärische Luft in schweflige Säure und diese zum Theil sogar in Schwefelsäure umgewandelt wird. Es können daher von den frei werdenden Schwefeldämpfen auch nur diejenigen zur Condensation gelangen, welche schon bei einer Temperatur frei werden, die zur Oxydation des Schwefels noch nicht hinreichend ist.

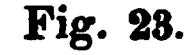
v. Lürzer wendet gegenwärtig zu Agordo zum Kiesrösten die sogenannten steiermärkischen Rostöfen an, wobei er neben schönen Kernen auch eine bessere Ausbeute an Schwefel erlangt als früher in freien Rosthaufen; worauf wir im sechsten Abschnitte der vorliegenden Schrift wieder zurückkommen werden.

Bleistein. Dieses Product besteht in den meisten Fällen aus $m(Fe^2, Cu^2, Pb)S + n(Fe, Zn)S$, und enthält ausser einer geringen Menge von AgS, öfters noch mehrere andere Schwefelmetalle, namentlich NiS und CoS (von welchen letzteres, selbst bei Gegenwart von Arsen, leichter in den Bleistein übergeht als ersteres), ferner AsS^3 und SbS^3, welche mit einem Theile des Schwefelkupfers zu $mCu^2S + (As, Sb)S^3$ oder auch mit einem Theile des Schwefelbleies zu $mPbS + (As, Sb)S^3$ verbunden sein können; und enthält die verschmolzene Erzbeschickung Arsenmetalle, oder durch Röstung entstandene basisch arsensaure Metalloxyde, so kann selbst Speise von der Zusammensetzung: $(Fe, Ni, Co)^4 As$, mit eingemengt, oder mit den Schwefelmetallen wirklich verbunden sein.

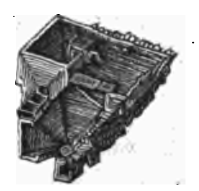
Der Bleistein, welcher in der Regel zur Concentration seines Kupfergehaltes, auf Kupferstein verarbeitet, und dazu erst in Quantitäten von 500 bis 1000 Ctr. mit etwa 3 Feuern bis zu dem erforderlichen Grade zugebrannt wird, verhält sich beim Rösten oder Zubrennen in Stadeln ganz ähnlich wie Rohstein (S. 179). Die Oxydation der einzelnen Schwefelmetalle und die Bildung von schwefelsauren und freien Metalloxyden erfolgt im Allgemeinen auf dieselbe Weise wie beim Rohstein; weshalb auch ein gut zugebranntes Stück Bleistein ein glanzloses, poröses, bräunliches, oder dunkelbraunes, und, bei Gegenwart

von viel Eisenoxyd-Oxydul, ein blaulich schwarzes Ansehen hat. Doch treten bisweilen Fälle ein, wo das Resultat der Röstung deutlich nachweist, dass auch Ausnahmen stattfinden können. Geht man die einzelnen Fälle der Reihe nach durch, in welchen sich abweichende Erscheinungen zeigen, so findet man, dass hauptsächlich merkliche Gehalte von Blei und Kupfer als Ursachen auftreten.

Das im Bleistein enthaltene Schwefelblei verwandelt sich, sobald die Röstung ihren ungestörten Fortgang hat, stets in schwefelsaures und etwas freies Bleioxyd. Nach beendigter Röstung befindet sich der grösste Theil dieses Productes zwar noch in der ganzen Masse jedes einzelnen gut gerösteten Stückes vertheilt, und zwar so, dass es mit Hilfe der Loupe deutlich von den anderen Oxyden und resp. schwefelsauren Metalloxyden unterschieden werden kann; es erscheint aber selten rein weiss und pulverförmig, sondern fast durchgängig von schmutzig hellgelber Farbe, mehr oder weniger stark gesintert, und schwach glasglänzend. Prüft man ein gut durchgeröstetes Stück Bleistein auf seinen Gehalt an Blei, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass die äussere Rinde reicher an Blei ist, als die Mitte des Stückes. Enthält der Bleistein viel Schwefelblei in seiner Mischung, so findet sich schon nach dem ersten Feuer schwefelsaures Bleioxyd von weisser Farbe sogar in den Zwischenräumen, die von den einzelnen neben und übereinander liegenden Bleisteinstücken gebildet werden, theils als lockeres, krystallinisches glanzloses Pulver, theils in traubigen, ebenfalls matten Partieen, theils in zarten, mehr oder weniger glänzenden und durchscheinenden Nadeln und Blättchen, theils aber auch, und zwar hauptsächlich in dem obern Drittel des Rostes (Haufwerkes), in ausgebildeten Krystallen von zusammenhängenden Würfeln mit treppenartig vertieften Begrenzungsflächen, von welchen letzteren beistehende Zeichnung (als Figur 23) drei Exemplare


Fig. 23.







in natürlicher Grösse vorstellt, wie sie zuweilen bei den Freiberger Hütten vorkommen, wenn der Bleistein vor seiner Röstung reich an Schwefelblei war. Eine specielle Beschreibung von Bleivitriol-Krystallen, wie sich dergleichen in den Rösthaufwerken der Oberharzischen Silberhütten finden, verdanken wir *Hausmann* [1]).

Bei bleireichen Bleisteinen sind die Zwischenräume in dem zugebrannten Haufwerke an manchen Stellen, und vorzüglich da, wo während der Röstung eine ziemlich starke Hitze vorhanden war, oft ganz mit zartflockigem, zum Theil krystallisirtem schwefelsaurem Bleioxyd ausgefüllt. Die Bildung desselben beruht jedenfalls auf einer Sublimation von Schwefelblei aus den einzelnen Stücken des in der Röstung begriffenen Bleisteins, und auf einer Oxydation des theils noch dampfförmigen, theils auch schon wieder condensirten Schwefelbleies, entweder durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, oder durch dampfförmige, nämlich durch Contact aus schwefliger Säure gebildeter Schwefelsäure. Man kann sich die Bildung des schwefelsauren Bleioxydes auf folgende Weise vorstellen: Während die Röstung des Schwefeleisens in jedem einzelnen Stücke von aussen nach innen vorschreitet, und dabei die schon vorhandene Wärme in Folge der Oxydation soweit erhöhet wird, dass das ebenfalls zur Oxydation gelangende Schwefelblei, welches aber schwerer oxydirbar ist als Schwefeleisen, Gelegenheit findet sich zu verflüchtigen, verwandelt sich ein Theil desselben in Dampf, dringt in diesem Zustande durch die Poren der bereits gebildeten Oxydkruste, und wird daselbst theilweise durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, oder der bereits gebildeten Schwefelsäure oxydirt, und zurückgehalten, wodurch die bleireiche Kruste entsteht. Der unverändert gebliebene Dampf dringt in die von den einzelnen Bleisteinstücken gebildet werdenden Zwischenräume, und wird entweder sogleich in denselben durch den Sauerstoff der zutretenden atmosphärischen Luft in schwefelsaures Bleioxyd von lockerer Beschaffenheit umgeändert, oder er geht, wenn es daselbst an sauerstoffhaltiger Luft fehlt, weiter

1) Dessen Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde; Göttingen, in der Dietrich'schen Buchhandlung 1850.

nach oben in den Rost, und condensirt sich in grösseren Krystallen da, wo die Temperatur noch niedrig ist.

Steigt dann später die Temperatur auch im oberen Theile des Rostes, so verwandeln sich die Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form, theils durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, theils durch Einwirkung dampfförmig frei gewordener, oder durch Contact aus schwefliger Säure auf Kosten der atmosphärischen Luft gebildeter, Schwefelsäure mehr oder weniger vollkommen in schwefelsaures Bleioxyd, so dass manche dieser Krystalle, wenn sie in der Mitte entzwei gebrochen werden, durch und durch aus schwefelsaurem Bleioxyd zu bestehen scheinen, andere dagegen noch einen unveränderten Kern von Schwefelblei zeigen. Da sich bei der Oxydation der Schwefelbleikrystalle nur wenig freies Bleioxyd bildet, indem die durch und durch veränderten Krystalle aus circa 80 Procent schwefelsaurem, und 20 Procent freiem Bleioxyd bestehen, so ist dies ein Beweis, dass die Oxydation hauptsächlich durch dampfförmige Schwefelsäure bewirkt wird. Das aus krystallisirtem Schwefelblei entstandene schwefelsaure Bleioxyd erscheint beim Oeffnen des Rostes durchgängig von weisser Farbe und behält dieselbe auch später bei; dasjenige schwefelsaure Bleioxyd hingegen, welches durch Oxydation dampfförmigen Schwefelbleies entstanden ist, erscheint zwar anfangs ebenfalls weiss, nimmt aber an feuchter Luft häufig eine grünliche Farbe an, die einen geringen Gehalt von schwefelsauren Oxyden des Kupfers und Eisens verräth.

Untersucht man das aus sublimirtem Schwefelblei entstandene schwefelsaure Bleioxyd auf Silber, so findet man auch einen Gehalt an Silber darin, der in den grösseren Krystallen zwar nur 0,4 Pfundtheile im 100pfündigen Centner (oder im 110pfündigen Centner circa 0,16 Loth) beträgt, in den tiefer im Roste befindlichen, zum Theil ebenfalls krystallisirten Partieen aber höher und sehr verschieden ist, je nachdem der Bleistein selbst vor der Röstung mehr oder weniger Silber enthielt; der Gehalt an Silber steigt bis zu 2 Pfundtheilen, ja selbst bis zu 2,5 Pfundtheilen im 100pfündigen, oder 0,7—0,9 Loth im 110pfündigen Centner. Es geht demnach hieraus hervor, dass, während sich Schwefelblei verflüchtigt, auch andere Schwefelmetalle, die nicht flüchtig sind, in geringer Menge mit

fortgenommen werden, und, wenn Schwefelblei dampfförmig in die Atmosphäre übergeht, neben einem Verlust an Blei auch ein geringer Verlust an Silber stattfindet. Es wird daher auch selten zweckmässig sein, einen bleireichen und zugleich silberhaltigen Bleistein ohne Weiteres dem Zubrennen zu unterwerfen; ein solcher Bleistein muss erst durch Umschmelzen, unter Anwendung zweckentsprechender Zuschläge, von dem grössten Theile seines Blei- und Silbergehaltes befreit werden.

Was nun das im Bleistein vorhandene Schwefelkupfer betrifft, dessen Betrag bis zu 20 Procent und darüber steigen kann, so verwandelt sich dieses bei der Röstung zuerst unter Entwickelung von schwefliger Säure in Kupferoxydul, später aber durch Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft und dampfförmiger, aus schwefliger Säure entstandener, Schwefelsäure, zum Theil in freies und schwefelsaures Kupferoxyd. Auch scheidet sich gewöhnlich durch gegenseitige Zersetzung eines Theiles des gebildeten Kupferoxyduls und des damit unmittelbar in Berührung stehenden Theiles von Schwefelkupfer (auf welche Zersetzung bei der Röstung von Kupferstein in Stadeln näher eingegangen werden soll) etwas Kupfer in metallischem Zustande aus, so dass ein durch und durch geröstetes Stück an vielen Stellen knospig erscheint, und die einzelnen Knospen aus concentrischen Schalen von Eisenoxyd, mit mehr oder weniger Eisenoxyd-Oxydul, Kupferoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul bestehen, und einen Kern von metallischem Kupfer einschliessen.

Das Schwefeleisen des Bleisteins verwandelt sich anfangs in Eisenoxydul und schweflige Säure, hierauf auch auf die beim Rösten des Rohsteins (S. 180) angegebene Weise in Eisenoxyd; allein, sobald Dämpfe von Schwefelblei darauf einwirken, oder in Ermangelung von atmosphärischer Luft zu wenig schweflige Säure in Schwefelsäure umgeändert wird, so reducirt es sich, unter Bildung von Bleioxyd und schwefliger Säure, zu Eisenoxyd-Oxydul und wird, da sich nebenbei auch schwefelsaures Bleioxyd bildet, welches nicht flüchtig ist, sondern sogar die Eigenschaft hat, mit andern Metalloxyden, wenn es mit solchen in Berührung kommt, zu sintern, nicht wieder in Eisenoxyd umgeändert; weshalb man das Eisen auch öfters grösstentheils als Oxyd-Oxydul in den einzelnen Stücken vorfindet; ja man

bemerkt sogar manchmal kleine glänzende Octaëder von Magneteisen. Erscheint ein durchgeröstetes Stück, von der Oberfläche bis auf eine gewisse Tiefe herein, ganz roth, so bemerkt man in der Mitte, wo sich nur stellenweise rothe Partieen zeigen, blos eine schwache Sinterung; und es ist daher auch anzunehmen, dass auf das bei niedriger Temperatur geröstete Stück später, während es noch glühend war, dampfförmige Schwefelsäure eingewirkt hat, wodurch das vorhanden gewesene Eisenoxyd-Oxydul in Oxyd umgeändert worden ist.

Das im Bleistein enthaltene Schwefelsilber, welches in der Regel nur einen verhältnissmässig geringen Bestandtheil ausmacht, verhält sich bei der Röstung des genannten Productes wie beim Rohstein (S. 183). Untersucht man ein gut durchgeröstetes Stück Bleistein auf seinen Silbergehalt, so findet man, dass dasselbe in der Mitte stets ärmer ist, als an der Oberfläche, und dass der zunehmende Gehalt an Silber ziemlich proportional ist mit dem zunehmenden Gehalte an Blei. Die grösste Gehalts-Differenz zwischen innen und aussen fand ich bei einem circa 10 Cubikzoll grossen Stück Bleistein von den Freiberger Hütten, welches durch und durch gut zugebrannt, in der Mitte sehr porös und locker, aber von der Oberfläche herein etwa ³/₈ Zoll weit nach der Mitte zu, in Folge geschmolzenen freien und schwefelsauren Bleioxydes ziemlich dicht und fest war, und in welchem alles Eisen sich in Eisenoxyd-Oxydul umgeändert hatte; dieses Stück enthielt in der Mitte 0,075 Procent Silber und 5,2 Procent Blei und an der Oberfläche 0,230 Procent Silber und 17,2 Procent Blei.

Die vorstehende Thatsache giebt einen Fingerzeig, dass es nicht gleichgiltig ist, ob ein Bleistein-Rost gross oder klein, flach oder hoch etc. ist. Zu berücksichtigen dürfte demnach sein:

1) dass der Rost nicht zu niedrig, oder zu flach sei, damit sich die unten flüchtig werdenden Dämpfe im obern Theile wieder condensiren können; dass er im Gegentheil aber auch nicht zu hoch sei, damit der Luftzug nicht zu lebhaft wird; und

2) dass ein Bedecken des Rostes an den pyramidalen freien Seiten von Vortheil sein dürfte, damit an diesen Stellen ein Entweichen von Dämpfen verhindert wird.

Sind im Bleistein noch andere Schwefelmetalle, wie namentlich Schwefelzink, Schwefelnickel und Schwefelkobalt

enthalten, so ändern sich dieselben, wie beim Rösten des Rohsteins, wenn sie in diesem einen Bestandtheil ausmachen, in schwefelsaure und zum Theil in freie Metalloxyde um. Eine Beimengung von Schwefelarsen und Schwefelantimon verursacht eine Bildung von arsensauren und resp. antimonsauren Metalloxyden in geringer Menge (s. w. u. bei der Bildung arsensaurer und antimonsaurer Metalloxyde etc.).

4) Kupferstein und Kupferleeh, ersterer, je nachdem er reich oder arm an Kupfer ist, nach S. 85 hauptsächlich aus m $Cu^2 S$, $Fe S$ oder aus $Cu^2 S$, $Fe S$ oder auch aus m ($Cu^2 S$, $Fe^2 S$) + $Fe S$, und anderen Schwefelmetallen in geringer Menge, und letzterer aus m $Cu^2 S$, $Fe S$ bestehend, zeigen, wenn sie zur weiteren Verarbeitung auf Roh- oder Schwarz-Kupfer in Haufen oder Stadeln vorsichtig geröstet werden, in Folge ihres verschiedenen Gehaltes an Kupfer ein etwas verschiedenes Verhalten. Sie werden zu diesem Behufe — vorzüglich wenn sie bleihaltig sind — in Quantitäten von nur 100 bis höchstens 700 Centnern mit 4, 6 und mehreren Feuern zugebrannt. Das Zubrennen geschieht mit Scheitholz entweder in offnen Rösthaufen oder in Stadeln, und zwar beim ersten Feuer ohne Decke, damit die Hitze nicht zu hoch steigt; bei den letzteren Feuern dagegen werden die Seiten mit Röstkläre gedeckt. Die ersteren Feuer nehmen, je nach der Grösse des Rostes, 3 bis 4 Wochen Zeit in Anspruch, die letzteren aber kaum 8 Tage.

Ist der Gehalt an Kupfer im Kupferstein nicht bedeutend, so findet sich derselbe in den gut gerösteten (mit mehreren Feuern zugebrannten) einzelnen Stücken, neben freiem Eisenoxyd, grösstentheils in oxydirtem Zustande, und zwar als freies Kupferoxyd mit mehr oder weniger schwefelsaurem Kupferoxyd und als Kupferoxydul, und nur zum Theil in metallischem Zustande. Ist dagegen der Gehalt an Kupfer ein hoher, so findet sich das Kupfer grösstentheils metallisch und zwar mit Eisenoxyd oder Eisenoxyd-Oxydul umgeben, welches jedoch ein wenig Kupfer in oxydirtem Zustande beigemengt enthält. Bei beiden Fällen ist anzunehmen: 1) dass bei der Oxydation des auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehenden Schwefeleisens auch das Halb-Schwefelkupfer mit oxydirt und in Kupferoxydul und schweflige Säure umgeändert wird; 2) dass das gebildete

Kupferoxydul eher nicht in Kupferoxyd umgewandelt wird, als bis die Entwickelung von schwefliger Säure sich vermindert, und entweder atmosphärische Luft oder Schwefelsäure oxydirend darauf einwirkt; 3) dass das Kupferoxydul und Schwefelkupfer in unmittelbarer Berührung bei erhöhter Temperatur ebenfalls, wie Kupferoxyd und Schwefelkupfer (jedoch, wie selbstverständlich, unter einem anderen Atom-Verhältnisse) unter Bildung von schwefliger Säure und metallischem Kupfer, sich gegenseitig zerlegen; auch 4) dass Kupferoxydul auf Schwefeleisen oxydirend einwirkt, wenn es mit solchem in unmittelbarer Berührung ist, und sich dabei Kupfer metallisch ausscheidet, sobald die Temperatur hoch genug ist.

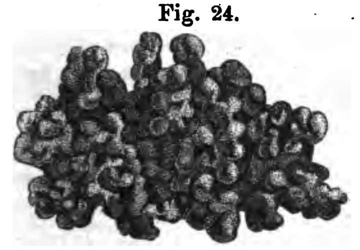
Ist nun in einem Kupferstein das Schwefeleisen als überwiegender Bestandtheil vorhanden, so verwandelt sich dasselbe bei der Röstung an der Oberfläche der einzelnen Stücke zuerst in schweflige Säure und Eisenoxydul, gleichzeitig ändert sich daselbst auch das Schwefelkupfer in schweflige Säure und Kupferoxydul um; die schweflige Säure verwandelt sich durch Contact auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft in Schwefelsäure, und es bildet sich entweder schwefelsaures Eisenoxydul, welches bei höherer Temperatur in schwefelsaures Eisenoxyd und dieses später in freies Eisenoxyd umgeändert wird, oder die Schwefelsäure wirkt, wenn die Temperatur schon hoch genug ist, direct oxydirend auf das Eisenoxydul ein und verwandelt dasselbe sogleich in Eisenoxyd. Von dem gebildeten Kupferoxydul, welches, so lange als noch schweflige Säure ununterbrochen entwickelt wird, nicht in Kupferoxyd übergehen kann, wirkt ein Theil oxydirend auf die mit ihm in Berührung befindlichen Schwefelmetalle von Kupfer und Eisen ein, wobei neben schwefliger Säure auch Kupfer metallisch frei wird; der grösste Theil des Kupferoxyduls bleibt aber mit dem metallisch ausgeschiedenen Kupfer beim Eisenoxyd zurück, und verwandelt sich später durch Einwirkung von Schwefelsäure zum Theil in freies und schwefelsaures Kupferoxyd. Die Röstung schreitet nun, wenn alle Bedingungen erfüllt werden, unter welchen die Oxydation ihren ungestörten Fortgang haben kann, nach der Mitte jedes einzelnen Stückes in der Weise fort, dass, nachdem sich von der Oberfläche herein schon eine ziemlich dicke poröse Kruste von Oxyden gebildet hat und die atmosphärische

Luft nicht mehr direct oxydirend auf die Schwefelmetalle einwirken kann, die Oxydation nur durch die sich bildende Schwefelsäure (wie beim Rohstein S. 180) bewirkt wird. Bei der Untersuchung eines gut gerösteten Stückes findet man, dass es aus einem Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallischem Kupfer besteht, bisweilen auch mehr oder weniger Eisenoxyd-Oxydul enthält; letzteres ist gewöhnlich dann der Fall, wenn im Kupferstein eine merkliche Menge von Schwefelblei enthalten ist und sich daher bei der Röstung schwefelsaures und freies Bleioxyd bildet, wobei leicht (wie beim Bleistein S. 204) eine theilweise Sinterung eintritt. Finden sich unter denjenigen Stücken, die nach dem ersten, zweiten etc. Feuer noch nicht vollständig durchgeröstet sind, auch solche, deren rohen Kerne die Farbe des Kupferkieses besitzen, so ist dies ein Beweis, dass es an der nöthigen atmosphärischen Luft gefehlt hat, und deshalb entweder ein Theil der gebildeten schwefligen Säure in Schwefeldampf und Schwefelsäure zerfallen ist, von welchen Producten der Schwefel in den weniger erhitzten Kernen Aufnahme fand, oder dass Schwefelsäure auf das Schwefeleisen nur so weit oxydirend eingewirkt hat, dass Eisenoxydul entstand und Schwefel frei wurde, welcher in die noch unveränderten Schwefelmetalle übergegangen ist; also ganz ähnlich, wie beim Rohstein (S. 182). Ist der Kupferstein nicht frei von Schwefelzink, so verwandelt sich dasselbe theils in freies, theils in schwefelsaures Zinkoxyd und bleibt unter den anderen Oxyden gleichmässig vertheilt. Mit einem Silbergehalte verhält es sich, wie beim Bleistein.

Tritt in einem Kupferstein oder Kupferlech das Halb-Schwefelkupfer als überwiegender Bestandtheil auf, so verwandelt sich wie im vorhergehenden Falle das Schwefeleisen, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Oxyd, zwar sehr bald in freies Eisenoxyd und das Schwefelkupfer ebenfalls unter Ausscheidung von schwefliger Säure in Kupferoxydul, aber die gegenseitige Zersetzung des sich bildenden Kupferoxyduls, und des damit in Berührung befindlichen Schwefelkupfers findet in einem weit höheren Grade statt; und so kommt es denn auch, dass sich der grösste Theil des Schwefelkupfers in metallisches Kupfer

umändert und letzteres in unregelmässig zusammengeflossenen Kernen von verschiedener Form zum Vorschein kommt, wenn man ein gut geröstetes Stück Kupferstein oder Kupferlech entzwei schlägt, wie z. B. beistehende Fig. 24 einen dergleichen Kern in natürlicher Grösse vorstellt.

Fig. 24.



Enthält ein kupferreicher Kupferstein eine geringe Menge von Schwefelblei, so verwandelt sich dieselbe in schwefelsaures und freies Bleioxyd, welches beim Eisenoxyd und den Oxyden des Kupfers zurückbleibt. Enthält er Schwefelsilber, so findet sich der grösste Theil des Silbers in metallischem Zustande in den ausgeschiedenen Kupferkernen; und der Verlust an Silber durch Verflüchtigung ist bei einer solchen Röstung, wo dieses Metall vor Oxydation sehr geschützt ist, geringer, als bei der Röstung eines silberhaltigen Kupfersteins im Flammofen, wenn die Röstung bis zur Bildung freien Kupferoxydes fortgesetzt wird. Findet beim Anzünden des Rostes eine zu lebhafte Einwirkung der Hitze auf die unteren Partieen des Kupfersteins statt, so tritt zwar eine theilweise Oxydation des Schwefeleisens ein, aber es kommen dabei, wenn der Kupfergehalt bedeutend ist, auch leicht einzelne Theile des Kupfersteins zum Schmelzen, die, wenn sie aus dem Bereich des Luftzuges gerathen, langsam erstarren und nicht zur Röstung gelangen. Ist der Kupferstein reich an Silber, so bemerkt man beim Zerschlagen solcher geschmolzener Theile, dass sich im Innern derselben metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande, und in kleinen Blasenräumen sogar drahtförmig, ausgeschieden hat. Eine solche Ausscheidung von Silber beruht jedenfalls darauf: dass von dem im Kupfersteine enthaltenen Einfach-Schwefeleisen (Fe S) eine geringe Menge durch Oxydation eines Theiles ihres Schwefelgehaltes bei der zu hohen Temperatur in Halb-Schwefeleisen (Fe^2 S) umgeändert worden ist, welches, während der Kupferstein noch flüssig war, zerlegend auf das vorhandene Schwefelsilber eingewirkt hat, und das ausgeschiedene Silber beim Erstarren des Kupfersteins, während die einzelnen Theile desselben sich zusammengezogen

haben, und dabei kleine Höhlungen entstanden sind, zum Theil in dieselben gepresst worden ist. [1])

---

1) Diese Erscheinung, welche *Bischof* (*Poggend.* Ann. Bd. LX, pag. 290) auch am Schwefelsilber beobachtet hat, welches nicht ganz mit Schwefel gesättigt ist, hat sehr viel Aehnlichkeit mit der Ausscheidung von Kupfer in manchem Kupferstein. Man findet das Kupfer theils in unregelmässig geformten kleinen Theilen in der compacten Masse des Kupfersteins eingemengt, theils aber auch in kleinen Höhlungen in haar- oder drahtförmigem Zustande, bisweilen sogar dendritisch ausgeschieden; jedoch aber stets so, dass die einzelnen Haare oder feinen Drähte oder die erhabenen Baumzeichnungen auf den Begrenzungsflächen der betreffenden Höhlungen nicht allein fest aufsitzen, sondern sogar noch ein wenig in das Innere hineinreichen. Diese Höhlungen, welche zuweilen die Gestalt von Blasenräumen besitzen, entstehen entweder zum Theil durch schwefligsaures Gas, welches sich durch Oxydation einer geringen Menge von Schwefeleisen des Kupfersteins während des Abstechens (Ablassens aus dem Schmelzofen) bildet, und in der flüssigen Masse verhält, oder wahrscheinlich hauptsächlich dadurch, dass in dem Maasse, als der abgestochene Stein von aussen nach der Mitte zu erstarrt und dabei ein Raum begrenzt wird, welcher von dem weiter erstarrenden Kupferstein nicht vollständig ausgefüllt werden kann, durch Contraction der Schwefelmetalltheile, im Innern (ganz ähnlich wie bei eisenoxydulreichen Schlacken, die, wenn sie in grossen Massen langsam erstarren, Drusenräume mit grösseren und kleineren Krystallen bilden) leere Räume entstehen, in die das ausgeschiedene Kupfer allmälig gepresst wird. Als Ursache einer solchen Ausscheidung von metallischem Kupfer betrachtet man gewöhnlich die Einwirkung einer kupferoxydulhaltigen Schlacke auf Kupferstein in der Schmelzhitze, indem bekannt ist, dass die Oxyde des Kupfers und das Halb-Schwefelkupfer sich gegenseitig unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzen und in metallisches Kupfer verwandeln; da sich dasselbe Phänomen aber auch zuweilen bei Kupfersteinen von höherem und niederem Kupfergehalte zeigt, wenn eine gegenseitige Zerlegung von Kupferoxydul und Halbschwefelkupfer entweder gar nicht stattgefunden hat, oder, wenn es der Fall war, das ausgeschiedene Kupfer längst niedergegangen sein konnte, der abgestochene Stein aber langsam erkaltete, so muss noch ein anderer Grund vorhanden sein, auf welchem die Ausscheidung von Kupfer mit beruhen kann.

Durch Schmelzversuche im Kleinen kann man sich überzeugen, dass Kupferstein von blaulichschwarzer Farbe, der aus einer Verbindung von m Cu^2S, FeS besteht, während er schmilzt noch eine kleine Menge metallischen Kupfers aufzunehmen vermag, die er, wenn er hierauf schnell zum Erstarren gebracht wird, auch nicht wieder ausscheidet, aber auf seinem ziemlich grobkörnigen Bruche eine graue Farbe zeigt; lässt man dagegen einen solchen Stein im Schmelztiegel langsam erkalten, so zeigt er dann auf seinem, wie ursprünglich, blaulichschwarzen Bruche hie und da kleine Höhlungen, deren Grenzen mit Zähnchen von metallischem Kupfer besetzt sind. Die Ursache hiervon ist jedenfalls die: dass während des Schmelzens das FeS Schwefel an das Kupfer abgiebt, dieses in Cu^2S und sich selbst in Fe^2S umwandelt, und eine Verbindung von Cu^2S und Fe^2S entsteht, die in flüssigem Zustande, bei einer gewissen hohen Temperatur, sowie auch bei schnellem Erkalten sich nicht verändert; dass aber, wenn die Abkühlung langsam geschieht, in Folge der Verwandtschaft des Cu^2S zum FeS, das Fe^2S auf Kosten des Cu^2S sich wieder in FeS umändert, und dabei Kupfer in fein zertheiltem Zustande ausgeschieden wird. Enthält nun ein im

Da das völlige Zubrennen des Kupfersteins in Stadeln mit mehreren Feuern eine nicht unbedeutende Ausgabe für Brennmaterial verursacht, so hat man auch Versuche gemacht, kupferarmen Kupferstein in Form von Bruchstücken in Schachtöfen und Flammöfen zu rösten, und zwar zuerst in Fahlun in Schweden (*Erdmann's* Journal für techn. u. ökonom. Chemie, Bd. XVI, S. 58). Der Schachtofen, dessen man sich hierzu bediente, glich dem von *Sefström* zur Röstung der Eisenerze eingeführten Schachtofen (S. 66 Fig. 18). Die Feuerung geschah mit Holz auf die Weise, dass die Wärme aus der Feuerstätte mit noch unzersetzter Luft durch die Zuglöcher in den Schacht aufstieg, und der in dem 5 Ellen hohen Schachte befindliche Stein oben bei der Gicht braun und unten bei der Feuerstätte roth glühte. Die Röstung ging bisweilen sehr rasch mit starker Entwickelung von schwefliger Säure von statten. Wurde das Ausziehen des gerösteten Steins in gehöriger Ordnung erhalten, und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, so senkte sich der Kupferstein regelmässig und der Ofen konnte immer voll gehalten werden. Der durch den Schacht gegangene Stein war nur auf der Oberfläche abgeröstet und hatte ungefähr

Grossen erzeugter Kupferstein, der wesentlich aus m Cu^2S, FeS besteht, aber auch mehr oder weniger Fe^2S, FeS aufzuweisen hat, einen Ueberschuss von Fe^2S, so wird sich dieser bei langsamer Abkühlung des abgestochenen Steines auf Kosten des Cu^2S entweder vollkommen in FeS umändern, wenn der Gehalt an Kupfer hoch ist, oder er wird nur in eine Verbindung von Fe^2S, FeS übergehen, wenn der Gehalt an Kupfer geringer ist; in beiden Fällen wird Kupfer metallisch ausgeschieden, und dieses, in Folge der Contraction des von aussen nach innen erstarrenden Kupfersteins, in die dabei entstehenden kleinen Höhlungen gepresst, wodurch es die haar- oder draht- oder baumförmige Gestalt erhält.

Ist der Kupferstein merklich bleihaltig, so erscheinen die ausgepressten Metalltheile nicht kupferroth, sondern hellbleigrau, und bestehen aus bleihaltigem Kupfer; und enthält der Kupferstein Silber, so ist das ausgeschiedene Kupfer auch nicht frei von Silber, und enthält fast ebensoviel von diesem Metalle, als der Kupferstein selbst.

Die Ausscheidung von metallischem Silber und Kupfer auf vorbeschriebene Weise hat die meiste Aehnlichkeit mit dem aus der Chemie bekannten Verhalten des Silbers zu schwefelsaurem Eisenoxyd auf nassem Wege. Behandelt man nämlich fein zertheiltes Silber mit einer kochend heissen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Silberoxyd, welches letztere aber unter der Abkühlung der Auflösung durch ersteres zersetzt und dabei das Silber metallisch ausgeschieden wird, während sich das schwefelsaure Eisenoxydul wieder in schwefelsaures Eisenoxyd umändert. Das Fe^2S wirkt also unter den obwaltenden Umständen nicht allein auf Cu^2S, sondern auch auf PbS und AgS zerlegend ein.

das Ansehen wie Stein aus dem ersten Stadelfeuer, welcher sehr unvollständig geröstet ist. Der Zug im Ofen war am angemessensten dann, wenn der Stein in faustgrossen Stücken aufgegeben wurde; Kläre unter diesen groben Stücken duldete der Ofen nicht. Brachte man den Stein zum zweiten oder dritten Male wieder auf die Gicht, so zeigte er weniger Geneigtheit zum Rösten, und wollte man in solchen Fällen die Röstung durch eine höhere Temperatur erzwingen, so entstanden grosse Unordnungen im Niedergehen.

Nachdem man sich überzeugt hatte, dass das Rösten des Kupfersteins in Form von Bruchstücken im Schachtofen zu einem günstigen Resultate nicht führen werde, ging man zu Versuchen in einem Flammofen (Reverberirofen) über.

Zuerst versuchte man kupferarmen Kupferstein in Stücken von 20 bis 30 Cubikzoll Grösse in Posten von 14 Centnern auf einmal zu rösten. Nach Verlauf von 48 Stunden, während welcher Zeit der Stein einer gleichförmigen Rothglühhitze ausgesetzt gewesen war, zeigte jedes Stück einen dünnen, höchstens ½ Linie dicken Ueberzug von Eisenoxyd, unter dem ein gelbes, mehr oder weniger stark metallisch glänzendes Lager sich befand, das mit ungleicher Dicke sich in den Kern hineinzog, welcher entweder ebenfalls schwach zersetzt, oder auch noch ganz roh war.

Ein zweiter Versuch mit 14 Centnern in Stücken von 8 bis 12 Cubikzoll Grösse führte nach 51stündiger Röstzeit zu demselben Resultate.

Ein dritter Versuch mit 12 Centnern in Stücken von 3 bis 5 Cubikzoll Grösse zeigte nach 25 Stunden ebenfalls nur eine Abröstung auf der Oberfläche. Dieselbe Post mit 5 Cubikfuss Kohlengestübe (in einzelnen Quantitäten nach und nach zugesetzt) noch 24 Stunden geröstet, führte zwar zu dem Resultate, dass die einzelnen Stücke eine ziemlich dicke geröstete Schale zeigten, aber im Innern immer noch rohe, grünlichgelbe Kerne zeigten, die ⅓ der ganzen Masse ausmachten.

Da auch Versuche mit kupferreicherem Kupferstein in Form von Bruchstücken zu ganz ähnlichen Resultaten führten derselbe aber in Pulverform sich leicht abrösten liess, so gewann man die Ueberzeugung: dass Kupferstein, von welchem

Kupfergehalte er auch sei, in Pulverform in weit kürzerer Zeit als in Stuffform geröstet werden könne, und dass es durch das Pochen der Steine möglich sei, dieselben fertig zu rösten, ohne nöthig zu haben, sie aus einem Feuer in das andere schaffen zu dürfen.

Die Resultate dieser Versuche beweisen deutlich, dass das Rösten des Kupfersteins, in Form von Bruchstücken in Schacht- und Flammöfen viel zu langsam erfolgt, und sich auch nicht merklich beschleunigen lässt.

5) Zinkblende und zinkische Ofenbrüche. Erstere besteht entweder aus fast reinem Schwefelzink, Zn S, oder sie ist mit mehr oder weniger Einfach-Schwefeleisen, Fe S, und öfters auch mit einer geringen Menge von Schwefelkadmium, Cd S, verbunden. Letztere bestehen der Hauptsache nach ebenfalls aus Zn S, enthalten aber, je nachdem die verschmolzene Erzbeschickung beschaffen war, und je nachdem sie sich im oberen Theile, oder nahe über der Form des Schachtofens angesetzt haben, mehr oder weniger andere Schwefelmetalle, die theils flüchtig, theils auch nicht flüchtig sind; es gehören dahin: Schwefeleisen, Schwefelblei, Schwefelkadmium und selbst geringe Mengen von Schwefelsilber. Dergleichen Ofenbrüche bilden entweder derbe, jedoch etwas poröse, oder krystallinische Massen, von blätterigem bis strahligem Gefüge, mit gelber bis schwarzer Farbe und metallähnlichem Demantglanz, bisweilen kommen auch deutlich ausgebildete Krystalle von geringer Grösse vor, an welchen *Hausmann*[1]) die gewöhnlichen Formen der Zinkblende, nämlich: das reguläre Octaëder, dasselbe mit abgestumpften Kanten und das Rhombendodekaëder bemerkt hat. Ihre Bildung beruht auf einer indirecten Sublimation, d. h. auf einem Zusammentreffen von Zink- und Schwefeldämpfen oberhalb der Form in Schachtöfen, unter gleichzeitiger Aufnahme flüchtig gewordener Schwefelmetalle, die entweder selbst dampfförmig aufsteigen, wie namentlich Schwefelblei, oder durch Schwefeldämpfe zur Verflüchtigung disponirt werden, z. B. Schwefeleisen (S. 104).

Wird Zinkblende, aus welcher man Zink im Grossen zu gewinnen beabsichtigt, in Form von kleineren oder grösseren

---

1) Dessen Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde, 1850, S. 14.

Bruchstücken in einem Schachtofen mit Flammfeuerung geröstet (wie man dergleichen Oefen zum Rösten von Eisenerzen, Galmei etc. anwendet), oder werden zinkische Ofenbrüche in Stadeln der Röstung ausgesetzt, so wirkt, wenn die Temperatur hoch genug ist, d. h. die betreffenden einzelnen Stücke bis zum angehenden Glühen erhitzt sind, der Sauerstoff der zutretenden atmosphärischen Luft auf das Schwefelzink und zugleich auf die mit demselben vielleicht verbundenen anderen Schwefelmetalle oxydirend ein, und es bildet sich an der Oberfläche jedes einzelnen Stückes schweflige Säure, Zinkoxyd, Eisenoxydul etc. Ein Theil der schwefligen Säure ändert sich aber durch Contact auf Kosten der ununterbrochen zuströmenden atmosphärischen Luft in Schwefelsäure um und verbindet sich mit einem Theile der Metalloxyde zu schwefelsauren Metalloxyden, während ein anderer, und zwar ein grösserer Theil derselben in freiem Zustande zurückbleibt; auch versetzt sie bei hinreichend hoher Temperatur das Eisenoxydul auf die Stufe des Oxydes. Die Oxydation des Schwefelzinkes und der vielleicht noch vorhandenen anderen Schwefelmetalle geht, wenn es nicht an Hitze fehlt, direct durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft so lange ununterbrochen fort, als die poröse Rinde von freiem und schwefelsaurem Zinkoxyd und anderen Metalloxyden noch nicht so dick ist, dass die eindringende atmosphärische Luft von der in den Poren befindlichen gasförmigen schwefligen Säure ihres ganzen Sauerstoffgehaltes beraubt wird. Tritt aber dieser Zeitpunkt ein, so erfolgt die weitere Oxydation ebenso, wie beim Rohstein (S. 181) hauptsächlich nur durch die sich bildende Schwefelsäure. Nimmt die zur Röstung erforderliche Temperatur aber durch irgend einen Umstand ab, so hört die Röstung auf, und man findet dann, wenn ein so unvollkommen geröstetes Stück mitten entzwei geschlagen wird, dass dasselbe aus einem rohen Kern von der ursprünglichen Beschaffenheit des Erzes oder Productes, und einer ganz scharf mit diesem Kerne grenzenden Hülle besteht, welche letztere aus viel freien und wenig schwefelsauren Oxyden des Zinkes, Eisens etc. zusammengesetzt ist, und noch das dem rohen Erze oder Producte angehörig gewesene Gefüge zeigt.

Dasselbe Resultat stellt sich auch heraus, wenn die in einem Schachtofen der Röstung ausgesetzte Zinkblende zu zeitig ausgezogen wird.

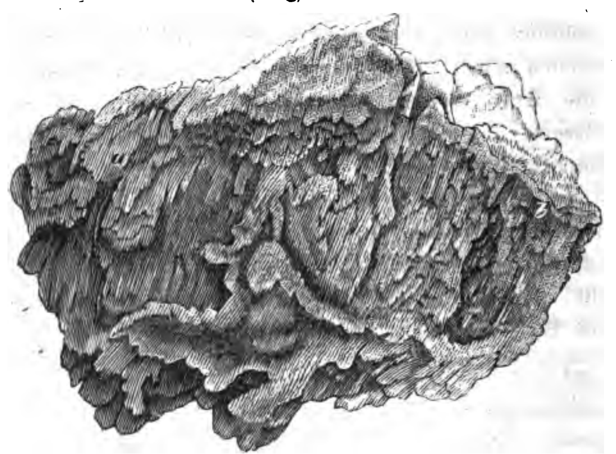
Ist die zu röstende Zinkblende nicht frei von eingemengtem Schwefelkies, so ist ein sogenanntes „Verlöschen" weniger zu befürchten; weil der Schwefelkies, sobald er nicht in zu geringer Menge vorhanden ist, bei seiner Röstung zur Vermehrung der Hitze und auch dazu beiträgt, dass mehr Schwefelsäure gebildet wird, und mithin die Oxydation weniger leicht unterbrochen wird. Hat man es dagegen mit Zinkblende zu thun, die frei von eingemengtem Schwefelkies ist, so wird eine Röstung derselben in Form von grösseren Bruchstücken in Schachtöfen schwerlich zu einem erwünschten Resultate führen; weil dergleichen Stücke bei ihrer dichten Beschaffenheit sich ausserordentlich langsam und auch nur durch fortwährende Unterstützung künstlicher Wärme durchrösten lassen. Es stellt sich also hier bei einer geringen Förderung ein viel zu hoher Brennmaterialaufgang heraus.

Wird der bei der Roharbeit in Schachtöfen (wie sie z. B. vor Einführung der Flamm-Schmelzöfen auf den Freiberger Schmelzhütten betrieben wurde) sich bildende Ofenbruch, von hell- bis dunkelgelber Farbe und strahligem Gefüge, in Stadeln vollständig durchgeröstet, so lassen sich aus demselben bis zu 20 Procent neutrales schwefelsaures Zinkoxyd durch Wasser noch unter der Kochhitze ausziehen; der bleibende Rückstand in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und auf seine Bestandtheile untersucht, erweist sich dann als Zinkoxyd, Eisenoxyd und Schwefelsäure, welche letztere mit einem Theile des Zinkoxydes zu basisch schwefelsaurem Zinkoxyd verbunden ist.

Ein gut durchgeröstetes Stück Rohofenbruch von hellgelber, an manchen Stellen in's Rothe übergehender Farbe, und theils stänglicher, theils mulmiger Beschaffenheit aus den Röstproducten der Freiberger Schmelzhütten, dessen äussere Beschaffenheit aus umstehender Fig. 25 näher hervorgeht, und welches in der Richtung von *a* nach *b* mehr roth als gelb erschien, fand ich zusammengesetzt aus:

7,8 Th.	Zinkoxyd	als neutrales schwefelsaures Zinkoxyd,
7,7 „	Schwefelsäure	durch warmes Wasser ausziehbar;
76,3 „	Zinkoxyd	als freies und basisch schwefelsaures
5,4 „	Schwefelsäure	Zinkoxyd;
2,8 „	Eisenoxyd, Spuren von Kupfer- und Bleioxyd und Verlust bei der Analyse.	
100,0		

Fig. 25.



Enthält ein zinkischer Ofenbruch eine geringe Menge von Schwefelsilber, so ändert sich dieselbe bei der Röstung wahrscheinlich zum Theil in metallisches Silber, zum Theil auch — vielleicht zum grössten Theil — in schwefelsaures Silberoxyd um, wie es bei einem silberhaltigen Rohstein (S. 183) der Fall ist. Der Silbergehalt scheint aber gleichmässig vertheilt zu sein; denn ich fand ihn bei denjenigen Stücken, die ich untersuchte, in der Mitte und an der Oberfläche übereinstimmend.

6) Kupferschiefer und Alaunschiefer. Die Kupferschiefer, welche, wie schon S. 178 angeführt wurde, aus kieselsauren Verbindungen von Thonerde, mehr oder weniger Kalkerde, Talkerde, Kali und Eisenoxydul, sowie kohlensaurer Kalk- und Talkerde und Bitumen, mit eingesprengten silberhaltigen Schwefelmetallen und Verbindungen derselben, wie namentlich Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Schwefelkies, Zinkblende und oxydirten Kupfererzen in geringer Menge,

bestehen und durchschnittlich etwa $2\frac{1}{2}$ bis 3 Procent Kupfer enthalten, werden ihrer Verschmelzung auf silberhaltigem Kupferstein wegen, einer Röstung (einem Brennen) in freien Haufen unterworfen, theils um einen Theil des Schwefels zu entfernen und die an Schwefel gebundenen Metalle zu oxydiren, theils auch um das Bitumen zu verbrennen, von welchem die Schiefer durchdrungen sind, damit ein an Kupfer ziemlich reicher Stein erlangt und eine nachtheilige Einwirkung fein zertheilter Kohle auf die Schlackenbildung vermieden wird. Dergleichen Schiefer werden, wie dies namentlich im Mansfeld'schen geschieht,[1]) in grossen Haufen, S. 42 Fig. 9, geröstet, wobei die zur Einleitung der Röstung erforderliche Menge von Brennmaterial ganz von dem Gehalte an Bitumen der Schiefer abhängig ist, indem dasselbe selbst einen Theil des Brennmaterials ersetzt, und deshalb auch die bitumenreichsten Schiefer in den untersten Theil des Haufwerks eingeschichtet werden.

Der chemische Vorgang beim Rösten oder Brennen der Kupferschiefer ist, wenn man das Verhalten der verschiedenen Schwefelmetalle bei erhöhter Temperatur unter Zutritt von atmosphärischer Luft, wie solches im Vorhergehenden beim Rösten von Schwefelkies, Kupferkies, Bleistein und Kupferstein in Haufen und resp. Stadeln besprochen wurde, zum Anhalten nimmt, wahrscheinlich folgender: Während das Bitumen (aus C, H und O bestehend) von der Oberfläche jedes einzelnen Stückes aus nach dessen Innern zu, auf Kosten der zutretenden atmosphärischen Luft zu Kohlensäure, mehr oder weniger Kohlenoxydgas und Wasserdampf verbrennt, wird so viel Wärme frei, als nöthig ist, um die eingemengten Schwefelmetalle zur Oxydation fähig zu machen. Tritt genug atmosphärische Luft zu, so werden, während das Bitumen zu Kohlensäure und Wasserdampf verbrennt, die eingemengten Schwefelmetalle an der Oberfläche jedes einzelnen Stückes direct durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, im Innern aber durch die sich bildende Schwefelsäure nach und nach auf dieselbe Weise oxydirt und zum Theil in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt, wie dergleichen Schwefelmetalle in derbem Zustande. Ist der Luftzutritt aber zu schwach, so dass ein grosser Theil des im

1) *Karsten's* System der Metallurgie, Bd. I., S. 397. Bd. V, S. 289.

Bitumen enthaltenen Kohlenstoffs nur zu Kohlenoxydgas verbrennt, so geht die Oxydation der Schwefelmetalle, in jedem einzelnen Stücke nach der Mitte zu, sehr langsam von statten, weil ein Theil des Kohlenoxydgases sich auf Kosten der entstandenen schwefligen Säure in Kohlensäure verwandelt (S. 131), sich daher wenig Schwefelsäure bildet, und der aus der schwefligen Säure dampfförmig frei werdende Schwefel, sowie die noch unveränderten Schwefelmetalltheile erst zur Oxydation gelangen, nachdem die gasförmigen Producte durch neue atmosphärische Luft grösstentheils verdrängt worden sind, und wieder Schwefelsäure erzeugt wird.

Enthalten die Schiefer kohlensaure Kalk- und Talkerde, so verwandelt sich erstere unter allen Umständen in Folge der sich aus schwefliger Säure bildenden Schwefelsäure und der nahen Verwandtschaft der Kalkerde zu dieser Säure, unter Ausscheidung der Kohlensäure in schwefelsaure Kalkerde (Gyps); und ist die Hitze nicht zu stark, so ändert sich auch letztere unter Abgabe ihrer Kohlensäure in schwefelsaure Talkerde um. Auch verwandelt sich ein Gehalt an Kali in schwefelsaures Kali. Steigt die Temperatur später vielleicht höher, so kann wegen der Schmelzbarkeit der schwefelsauren Kalkerde, leicht eine Sinterung der Schieferstücke eintreten, und dabei auch eine Zersetzung der schwefelsauren Talkerde stattfinden.

Enthalten die Kupferschiefer Zinkblende eingemengt, so kommt es bisweilen vor, dass man in dem gerösteten (oder gebrannten) Haufwerke feine, schwach gelblichgrün gefärbte, Nadeln von Zinkoxyd findet. Dass die Ursache einer solchen Oxydbildung wohl nur auf einer Reduction eines Theiles des bei der Röstung der Blende entstandenen amorphen Zinkoxydes durch Kohlenoxydgas, und hierauf erfolgten Oxydation des dampfförmig aufgestiegenen Zinkes, entweder durch gasförmige Kohlensäure oder durch den Sauerstoff, der zwischen die einzelnen Schieferstücke eingetretenen atmosphärischen Luft, beruhen kann, lässt sich kaum bezweifeln.

Der Röstprozess bei den Kupferschiefern hängt übrigens sehr von den Witterungsverhältnissen ab: ruhiges Wetter, zuweilen mit etwas Regen, begünstigt den Prozess, während starker Wind und anhaltendes Regenwetter demselben nachtheilig sind, indem die Schiefer zu ungleichmässig brennen.

Zeigt sich letzteres dadurch, dass an einzelnen Stellen Flamme zum Vorschein kommt und trichterförmige Einsenkungen entstehen, so muss dieser Uebelstand durch Einebenen mit noch nicht brennenden Schiefern zu beseitigen gesucht werden.

Ist der Haufen durchgebrannt, so dürfen die Schiefer keine schwarze Farbe mehr zeigen, sondern sie müssen gelb, röthlich oder braun aussehen, je nachdem sie weniger oder mehr Eisen enthalten; ferner müssen sie klingend sein und geöffnete Schichtungsklüfte haben; auch können sie schwach gesintert, die klaren etwas zusammengebacken, aber eine Neigung zum Schmelzen darf nicht wahrzunehmen sein.

Wird Alaunschiefer, der, wie schon S. 178 angeführt wurde, aus kieselsauren Verbindungen von Thonerde und geringen Mengen anderer Basen, so wie Bitumen und eingesprengtem Schwefelkies besteht, und bisweilen auch schon gebildeten Alaun enthält, auf ähnliche Weise geröstet (gebrannt) wie Kupferschiefer, so wird, während das Bitumen zu Kohlensäure verbrennt, der Schwefelkies unter Abgabe von etwas Schwefel (der dampfförmig frei, aber durch den Sauerstoff der Luft sofort in schweflige Säure umgeändert wird), soweit oxydirt, dass er sich in freies Eisenoxyd und neutrales und basisches schwefelsaures Eisenoxyd umändert; auch wird die dabei frei werdende, sowie die aus Schwefeldampf gebildete schweflige Säure mehr oder weniger vollständig durch Contact auf Kosten der zuströmenden atmosphärischen Luft in Schwefelsäure verwandelt, die, im Innern der einzelnen Stücke die Oxydation des Schwefeleisens und zugleich eine Zersetzung der kieselsauren Thonerde und eine Bildung von dreifach schwefelsaurer Thonerde bewirkt, welche letztere neben neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd durch Wasser ausgelaugt werden kann.

Sind die Schiefer arm an Bitumen und müssen deshalb beim Auflaufen des Rösthaufens mit Brennmaterial (mit Scheit- oder Reissholz) geschichtet werden, welches bei seiner Verbrennung eine kalihaltige Asche hinterlässt, so bildet sich während der Röstung neben dreifach schwefelsaurer Thonerde auch schwefelsaures Kali, und es entsteht dann beim Auslaugen sogleich etwas Kali-Alaun.

7) Eisenerze. Diejenigen Eisenerze, aus welchen das Eisen im Grossen dargestellt wird, enthalten das genannte Me-

tall zwar stets in oxydirtem Zustande, und zwar entweder als Eisenoxyd, theils frei, theils an Hydratwasser und zuweilen zugleich an Kieselsäure gebunden, oder als Eisenoxydul entweder in Verbindung mit Eisenoxyd, oder an Kohlensäure oder Kieselsäure gebunden; sie enthalten aber ausserdem auch mehr oder weniger fremdartige, zum Theil für die Darstellung von Eisen schädliche, Beimengungen, zu welchen letzteren namentlich Schwefelmetalle, Schwefelarsenmetalle, sowie schwefelsaure und phosphorsaure Metalloxyd- und Erden-Salze gehören. Ihrer chemischen Beschaffenheit nach unterscheidet man folgende Eisenerze:

a) Magneteisenstein ($Fe\,O, Fe^2\,O^3$), zuweilen mit Titaneisen ($m\,Ti^2\,O^3 + n\,Fe^2\,O^3$) und öfters mit verschiednen Gebirgsarten, sowie nicht selten mit Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Schwerspath etc. gemengt.

b) Eisenglanz und Rotheisenstein. Beide bestehen zwar hauptsächlich aus $Fe^2\,O^3$, sie sind aber selten frei von $Mn^2\,O^3$ und von Einmengungen erdiger Substanzen als: Hornblende, Chlorit, Quarz, Eisenkiesel, Hornstein, Feldspath, Schwerspath etc.; auch enthalten sie zuweilen Titaneisen, Rutil, Schwefelkies etc., im Allgemeinen aber weniger schädliche Substanzen beigemengt, als der Magneteisenstein.

c) Braun-, Gelb- und Schwarzeisenstein mit dem hierher gehörigen Raseneisenstein (Sumpferz, Wiesenerz, Seeerz). Diese Erze bestehen sämmtlich aus Eisenoxyd-Hydrat ($m\,Fe^2\,O^3 + n\,H\,O$), enthalten aber mehr oder weniger $Mn^2\,O^3 + H\,O$ oder $Mn\,O^2$ (von welchen Beimischungen die braune bis schwarze Farbe herrührt), und Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden, zuweilen auch schwefelsaures und arsensaures Eisenoxyd; sie sind oft mit denselben erdigen Substanzen gemengt, wie der Rotheisenstein; die Raseneisensteine enthalten häufig auch Einmengungen von Sand und neben einer zuweilen nicht unbedeutenden Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd auch quellsatzsaures Eisenoxyd und manchmal Spuren von Chrom.

d) Thoneisenstein. Dieses Eisenerz ist nur als ein inniges Gemenge von Brauneisenstein und Kieselthon zu betrachten, in welchem sich zuweilen hohlensaure Verbindungen von Eisenoxydul, Kalkerde und Talkerde und Einmengungen von Sand finden.

e) Kieseleisenstein, welcher der Hauptsache nach aus wasserhaltigem kieselsaurem Eisenoxydul oder kieselsaurem Eisenoxyd in verschiedenen Sättigungsgraden besteht, aber selten frei von Erdensilikaten ist.

f) Spatheisenstein, in reinem Zustande aus kohlensaurem Eisenoxydul ($Fe\,O, C\,O^2$) bestehend, oft aber mit mehr oder weniger kohlensaurem Manganoxydul, zuweilen auch mit kohlensaurem Zinkoxyd, und fast stets mit kohlensaurer Kalk- und Talkerde zu ($Fe\,O, Mn\,O, Zn\,O, Ca\,O, Mg\,O) + C\,O^2$ verbunden; er ist häufig gemengt mit verschiedenen kohlensauren Verbindungen, zeigt sich aber sonst sehr rein von schädlichen Substanzen.

g) Sphärosiderit. Dieses Eisenerz enthält das Eisen zwar ebenfalls, wie der Spatheisenstein, als Oxydul an Kohlensäure gebunden; es unterscheidet sich aber von letzterem durch die fremdartigen Beimengungen, namentlich durch Kieselthon, welcher mit dem kohlensauren Eisenoxydul, und noch andern kohlensauren Verbindungen so innig gemengt ist, dass das Erz ein ganz gleichartiges Ansehen erhält. Ausserdem finden sich noch Beimengungen von phosphorsaurem Eisenoxyd, von phosphorsaurer Kalkerde, von Schwefelkies etc. in demselben.

h) Kohleneisenstein *(black band)*. Unter diesem Eisenerz versteht man ein inniges Gemenge von Sphärosiderit und Kohle, welches in dickschiefrigen Massen von schwarzer Farbe an manchen Orten im Steinkohlengebirge besondere Flötze bildet, und in der Regel ziemlich viel Schwefelkies mit eingemengt enthält.

Mehrere von den genannten Eisenerzen werden entweder durch Verwittern an der atmosphärischen Luft, oder durch Rösten, auf welches zuweilen noch ein Verwittern folgt, erst zur Verschmelzung vorbereitet. Da man nun mit jedem dieser beiden Prozesse ein und dasselbe Ziel, nämlich eine möglichst vollständige Vorbereitung der Eisenerze zur Verschmelzung zu erreichen beabsichtigt, und der Verwitterungsprozess mit dem Röstprozess insofern sehr nahe verwandt ist, als durch beide Prozesse eine Oxydation derjenigen Erz- und Gemeng-Theile bewirkt wird, die fähig sind, sich mit Sauerstoff zu verbinden, oder, wenn sie bereits solchen gebunden enthalten, noch mehr davon aufzunehmen, so müssen auch beide Prozesse hier näher in Betrachtung gezogen werden.

α) **Das Verwittern oder Abliegen der Eisenerze an der atmosphärischen Luft.**

Unter Verwittern der auf ihrer Lagerstätte gewonnenen Eisenerze versteht man im Allgemeinen die Veränderungen, welche dieselben erleiden, wenn sie in Haufen, die von Zeit zu Zeit gewendet werden müssen, dem Einflusse der Witterung eine längere Zeit (mehrere Jahre) ausgesetzt werden. Diese Veränderungen bestehen nun hauptsächlich darin: dass unhaltige, fest mit dem wirklichen Erze verwachsene erdige Substanzen mürbe werden oder ihren festen Zusammenhang verlieren und sich dann leicht mechanisch trennen lassen; dass ferner, wenn die Erze nicht zu dicht sind, dieselben poröser und für die bei ihrer Verschmelzung über dem Hohofen vorhandenen reducirend wirkenden Gase leichter durchdringlich werden; und endlich eingemengte Schwefelmetalle, wie namentlich Schwefelkies, Kupferkies, Magnetkies etc. durch vereinte Wirkung von Luft und Feuchtigkeit eine Zersetzung (Oxydation) erleiden, wenn die Erze selbst nicht zu dicht sind, und als schwefelsaure Salze (als Vitriole) gleichzeitig mit vielleicht vorhandenem oder erst gebildetem Gyps und Bittersalz, durch den Regen ausgewaschen werden. Ebenso verhält es sich mit eingemengten Schwefelarsenmetallen, namentlich mit Arsenkies, welcher nach und nach in schwefelsaures Eisenoxydul und arsenige Säure übergeht. Obgleich von diesen Zersetzungsproducten die arsenige Säure schwer in Wasser auflöslich ist, so wird sie mit der Zeit aber doch auch ausgewaschen; wovon die aus alten Bauen kommenden Grubenwasser, wenn sie über aufgeschlossene Lagerstätten gehen, die in Zersetzung begriffenen Arsenkies enthalten, wegen ihres Gehaltes an arseniger Säure, einen deutlichen Beweis liefern.

Das Abliegen an der Luft ist selbst für diejenigen Eisenerze vortheilhaft, welche viel kohlensaure Kalk- und Talkerde neben Schwefel- und Magnetkies enthalten. Es erfolgt dadurch allmälig eine Zersetzung des vorhandenen Schwefelmetalles und mit derselben zugleich auch eine Zersetzung der kohlensauren Erden, indem sich auf Kosten der atmosphärischen Luft, sobald dieselbe gehörig feucht ist, schwefelsaures Eisenoxydul bildet, dieses aber in aufgelöstem Zustande einen Theil seiner Schwefelsäure an die betreffenden Erden abgiebt, und sich, durch Aufnahme der dabei aus den Erden frei werdenden Kohlensäure,

in kohlensaures Eisenoxydulhydrat umändert, so dass Gyps und Bittersalz entstehen, welche Salze durch weitere Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit (durch Regen) ausgelaugt werden, und das kohlensaure Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat übergeht. Wird ein solches Erz dann noch geröstet, so geht dieser Prozess nicht allein leichter von statten, sondern es wird auch ein Eisen von besserer Qualität erzielt.

Befindet sich das Eisen nicht schon auf der Stufe des Oxydes im Erze, so wird durch den Verwitterungsprozess nicht immer eine höhere Oxydation bewirkt. Magneteisenstein, welcher in der Regel sehr dicht ist, verändert sich fast gar nicht, dagegen ändert sich das im Spatheisenstein und im Sphärosiderit befindliche Eisenoxydul nach und nach in Oxyd-Hydrat um, während die Kohlensäure entweicht. Eine derartige Veränderung kann man auch schon auf der Lagerstätte wahrnehmen, wo man z. B. Spatheisenstein zum Theil in sogenanntes Braunerz umgewandelt findet.

Da nun manche Eisenerze durch einen einfachen Verwitterungsprozess sich nicht vollständig für ihre Verschmelzung vorbereiten lassen, und zwar am unvollständigsten, wenn sie bei zu bedeutender Dichtheit auch noch Schwefelmetalle oder Schwefelarsenmetalle eingemengt enthalten, die für die Darstellung von Roheisen im höchsten Grade nachtheilig sind, man auch nicht immer so viel Erze vorräthig hat, dass man sie Jahre lang liegen lassen könnte, so werden sie oft ohne Weiteres geröstet.

β) Das Rösten der Eisenerze.

Durch das Rösten der Eisenerze, welches der Hauptsache nach nur in einem mehr oder weniger längerem Glühen derselben, bei Zutritt von atmosphärischer Luft, besteht, bezweckt man in der Regel folgendes: Zunächst eine Verminderung des festen Zusammenhanges der natürlichen Verbindung, nämlich ein Mürbemachen der grossen Stücke — wobei zuweilen eine Volumvermehrung stattfindet, — um sie dann leicht bis zur Grösse eines Hühnereies oder einer Wallnuss zerkleinen zu können; ferner eine Oxydation eingemengter Schwefelmetalle und Schwefelarsenmetalle, verbunden mit einer theilweisen Verflüchtigung der electronegativen Bestandtheile derselben in oxy-

dirtem Zustande; sowie eine Verflüchtigung von Wasser und Kohlensäure bei solchen Erzen, in denen entweder Eisenoxyd an Hydratwasser oder Eisenoxydul an Kohlensäure gebunden ist; als auch beim Kohleneisenstein eine Verbrennung der eingemengten Kohle und eine Verflüchtigung des grössten Theils seines Schwefelgehaltes.

In der Regel werden alle Eisenerze geröstet, selbst diejenigen, welche frei von schädlichen Beimengungen sind, vorzüglich wenn sie über niedrige Schachtöfen verschmolzen werden; weil sonst wegen Mangel an Vorbereitung weisses Roheisen mit dunkel gefärbter Schlacke entsteht. Nur die milden oder mulmigen und nicht steinigen Erze bleiben ausgeschlossen, sobald sie frei von solchen schädlichen Einmengungen sind, die durch Röstung zersetzt werden. Findet bei der Röstung gehöriger Luftzutritt statt, so geht das im Erze befindliche, an Eisenoxyd oder an Kohlensäure etc. gebundene Eisenoxydul, welches durch blosses Glühen unter Zutritt von atmosphärischer Luft nur sehr langsam in Oxyd verwandelt wird, nebenbei nach und nach zum Theil mit in Oxyd über, so dass namentlich Magneteisenstein, als auch das durch Glühen des Spatheisensteins in Folge einer Umänderung eines Theils des Eisenoxyduls auf Kosten der Kohlensäure sich bildende Eisenoxyd-Oxydul, an der Oberfläche der einzelnen Stücke mehr oder weniger vollständig in Oxyd umgeändert wird, ohne dass dies der eigentliche Zweck der Röstung ist. Etwas anders verhält sich der Kohleneisenstein, dessen Kohle hauptsächlich nur zu Kohlenoxydgas verbrennt, welches mehr reducirend als oxydirend wirkt.

Wenn nun das Rösten der Eisenerze in Stücken (die, wenn die Erze schädliche Einmengungen besitzen, nicht grösser sein dürfen, als 30 bis 40 Cubikzoll, wenn sie aber frei davon sind, die Grösse bis zu $^1/_4$ Cubikfuss haben können) entweder in Haufen, Stadeln, Gruben oder besonderen schachtförmigen Oefen geschieht, in welchen letzteren die Erze entweder mit Brennmaterial geschichtet, oder durch Flammfeuer erhitzt werden, so ist, wenn die Röstung mit gutem Erfolg ausgeführt werden soll, nicht allein darauf zu sehen, dass der richtige Hitzgrad angewendet wird, sondern dass auch die einzelnen Stücke längere Zeit einer solchen Hitze bei gehörigem Zutritt von Luft (vorzüglich wenn dieselben mit Schwefel- und Schwefelarsen-Metallen

verunreinigt oder mit Kohle innig gemengt sind) ausgesetzt bleiben, damit sie bis auf ihr Innerstes gehörig durchglühen. Der Grad der Hitze, oder die Stärke des Feuers ist von Wichtigkeit. Ein zu hoher Hitzgrad verursacht bei Erzen, die entweder hauptsächlich aus Eisenoxyd-Oxydul (Magneteisenstein) bestehen, oder die Silikate, oder andere die Schmelzung des oxydirten Eisens befördernde Substanzen eingemengt enthalten, leicht eine Sinterung. Es ist dies ein Uebelstand, der vermieden werden muss; weil, wenn eine Sinterung eintritt, die eingemengten oxydirbaren schädlichen Substanzen dann nicht weiter oxydirt werden können, und gesinterte Erze zu wenig Porosität besitzen, als dass sie beim Verschmelzen über den Hohofen von den reducirend wirkenden Gasen durchdrungen werden könnten; das gesinterte Erz gelangt daher auch nur zum Theil zur Reduction, während das übrige verschlackt wird. Hieraus geht hervor, dass es eben so falsch sein würde, wenn man Erze, die geneigt sind leicht zu sintern, mit andern Erzen, die diese Eigenschaft nicht besitzen, in gemengtem Zustande rösten wollte, als es ganz unrecht wäre, wenn z. B. schwefelkieshaltige Erze mit anderen Erzen, die frei von schädlichen Einmengungen sind und nur eine kurze Röstzeit bedürfen, gemeinschaftlich geröstet werden sollten. Hat man es also mit Erzen zu thun, die sich in dieser Beziehung verschieden verhalten, so muss jede Sorte für sich, und zwar bei einem Hitzgrade geröstet werden, wie er dem Zwecke entspricht. Erze, die nicht die Eigenschaft besitzen, leicht zu sintern, können bis zum lichten Rothglühen erhitzt werden; andere dagegen, welche vielleicht wegen einer Beimengung von Erdensilikaten oder selbst Kieseleisenstein etc. diese Eigenschaft zeigen, dürfen nur einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt werden.

Ist der Hitzgrad bei der Röstung zu niedrig, so wird der eigentliche Zweck dieses Prozesses entweder nur zum Theil oder gar nicht erreicht; weil, vorzüglich wenn die Erze sehr dicht sind, die einzelnen Stücke derselben nicht gehörig durchglühen, sie deshalb auch nicht mürbe genug werden, und eine Oxydation der vielleicht eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle im Innern jedes einzelnen Stückes gar nicht stattfindet.

Obgleich Wasser und Kohlensäure durch blosses Erhitzen der betreffenden Eisenerze bis zum schwachen Rothglühen ausgetrieben werden können, wobei in letzterem Falle im Spatheisenstein und Sphärosiderit ein Theil des Eisenoxyduls, sowie ein Theil des Gehaltes an Manganoxydul sich auf Kosten der Kohlensäure in Oxyd umändert, und magnetisches Eisenoxyd-Oxydul und Manganoxyd-Oxydul entsteht, während Kohlenoxydgas gebildet wird, welches mit dem unverändert gebliebenen Theile von Kohlensäure entweicht, so verhält es sich aber mit den für die Darstellung von Roheisen schädlichen Einmengungen von Schwefelkies, Kupferkies, Magnetkies, Blende und Arsenkies, zu welchen sich auch oft noch schwefelsaure und phosphorsaure Salze gesellen, ganz anders. Sollen eingemengte Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle vollständig oxydirt und so weit als möglich in freie Metalloxyde umgeändert werden, so kann dies nur unter folgenden Bedingungen erfolgen:

1) müssen die Erze von einer solchen Beschaffenheit sein, dass sie bei Einwirkung der Hitze eine gewisse Porosität erlangen, die hinreichend ist, um von atmosphärischer Luft durchdrungen werden zu können, damit eine Oxydation der eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle stattfindet.

2) muss die Erhitzung so geschehen, dass die zur Oxydation erforderliche Luft noch möglichst unzersetzt mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials zu den einzelnen Erzstücken gelangt. Diese Luft darf also keine Gelegenheit finden, schon vorher den grössten Theil ihres Sauerstoffgehaltes an Kohlenstoff (und Wasserstoff) abgeben zu können. Es wird daher, wenn die Röstung in Schachtöfen geschehen soll, auch in solchen Schachtöfen, in welchen die Eisenerze durch Flammfeuer erhitzt werden, der vorliegende Zweck weit besser zu erreichen sein, als in solchen, in welchen die Erze mit dem Brennmaterial geschichtet werden; was sich auch bereits in der Praxis als Thatsache herausgestellt hat.

3) müssen die Erzstücke in geeigneter Grösse eine hinreichend lange Zeit in einer ihnen angemessenen Hitze unter ununterbrochenem Zutritt von atmosphärischer Luft verweilen, damit die Oxydation aller eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle, bis in ihr Inneres auf das Vollständigste bewirkt werden kann.

Lassen sich diese Bedingungen erfüllen, so giebt der eingemengte Schwefelkies, $Fe S^2$, bei Einwirkung der Hitze, sobald er nicht mit Kohle in unmittelbarer Berührung ist, zuerst beinahe die Hälfte seines Schwefels ab, welche Menge zwar dampfförmig frei, aber in den Poren der Eisenerzstücke theils durch den Sauerstoff der bereits eingedrungenen atmosphärischen Luft, theils auch, wenn das im Erze befindliche Eisen auf der höchsten Oxydationsstufe, nämlich auf der des Oxydes steht, durch dasselbe sogleich in schweflige Säure verwandelt wird, und es bleibt eine Verbindung zurück, die der Zusammensetzung des Magnetkieses, $5 Fe S + Fe^2 S^3$, entspricht; die schweflige Säure entweicht theils unverändert, theils geht sie auch durch Contact auf Kosten der in die Poren eindringenden Luft in Schwefelsäure über, und wirkt auf vorhandenes Eisenoxyd-Oxydul oxydirend ein. Auch Kupferkies, $Cu^2 S, Fe^2 S^3$, giebt eine geringe Menge von Schwefel ab, die ebenfalls in den Poren des Eisenerzes in schweflige Säure und Schwefelsäure umgeändert wird, während $Cu^2, Fe S$ zurückbleibt. Arsenkies, $Fe S^2 + Fe As$, giebt seinen Gehalt an Arsen ab, welches dampfförmig in die Poren der Erzstücke übergeht, in denselben aber, wie der Schwefel zu schwefliger Säure, zu arseniger Säure und Arsensuboxyd oxydirt, und grösstentheils verflüchtigt wird, während Einfach-Schwefeleisen, $Fe S$, zurückbleibt; gleichzeitig kann auch eine geringe Menge von basisch arsensaurem Eisenoxyd gebildet werden (S. 157). Derjenige Theil des Eisenoxydes, welcher neben dem Sauerstoff der Luft zur Oxydation des Schwefels und des Arsens dient, geht in Eisenoxyd-Oxydul über. Die auf solche Weise auf niedrigere Schwefelungsstufen zurückgeführten Schwefelmetalle gelangen dann theils durch den Sauerstoff der weiter eindringenden atmosphärischen Luft, theils durch die Schwefelsäure, welche sich aus der bereits entstandenen schwefligen Säure durch Contact in den Poren bildet, zur Oxydation, und verwandeln sich anfangs in freie und schwefelsaure Metalloxyde, später aber, wenn die Hitze lange genug einwirkt, in freie Metalloxyde, wie beim Rösten von Schwefelmetallen in Stücken überhaupt (S. 179 etc.); auch wird das, zur Umänderung eines Theils des dampfförmig frei gewordenen Schwefels in schweflige Säure, gediente Eisenoxyd, welches sich dabei in Eisenoxyd-Oxydul verwandelte, wieder auf seine

frühere Oxydationsstufe gebracht. Enthalten die Erze schwefelsaure Metalloxyde eingemengt, die in der Hitze zersetzbar sind, so verwandeln sich dieselben ebenfalls in freie Metalloxyde. Schwefelsaure Baryterde (Schwerspath) und schwefelsaure Kalkerde (Gyps), sowie phosphorsaure und arsensaure Salze, erleiden jedoch bei einer solchen Röstung weiter keine wesentliche Veränderung, als dass diejenigen, welche Wasser enthalten, in wasserfreie Salze übergehen. Beigemengte kohlensaure Erden, namentlich kohlensaure Kalk- und Talkerde, werden unter Abgabe ihrer Kohlensäure durch Einwirkung von Schwefelsäure, oder auch schon in Berührung mit schwefliger Säure, in schwefelsaure Salze umgeändert.

Kann eine von den obigen drei Bedingungen nicht erfüllt werden, so fällt auch das Resultat der Röstung anders aus als das soeben beschriebene. Ist z. B. das Eisenerz von einer solchen dichten Beschaffenheit, dass es selbst bei längerem Glühen nicht so porös wird, dass es von atmosphärischer Luft gehörig durchdrungen werden kann, so begeben sich die eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle zwar nach und nach auf niedrigere Schwefelungsstufen, aber sie erleiden dann keine Oxydation. Ist ferner das Erz zwar von einer solchen Beschaffenheit, dass es beim Glühen sein Volumen vergrössert oder überhaupt porös wird, die eindringende atmosphärische Luft aber schon durch Kohlenstoff oder Wasserstoff von dem grössten Theile ihres Sauerstoffgehaltes befreit worden ist, so geschieht die Oxydation der Schwefelmetalle wieder zu langsam und es bleiben, neben freien und basisch schwefelsauren Metalloxyden, mehr oder weniger Schwefelmetalle in rohem Zustande zurück. Dieses letztere Resultat stellt sich ganz besonders beim Kohleneisenstein heraus, dessen Schwefelkies in unmittelbarer Berührung mit der beigemengten Kohle die Hälfte seines Schwefelgehaltes dampfförmig, z. Th. in Verbindung mit Kohlenstoff als Schwefelkohlenstoff, abgiebt, und sich in Einfach-Schwefeleisen, Fe S, umändert, welches, da die im Erze vorhandene Kohle hauptsächlich nur zu Kohlenoxydgas verbrennt, eine sehr unvollständige Oxydation erfährt. Werden endlich die ersten beiden Bedingungen erfüllt, es bleibt aber die dritte unerfüllt, nämlich: dass die Erze in Form geeigneter (nicht zu grosser) Stücke nicht lange genug in einer ihnen angemessenen

Hitze bei gehörigem Zutritt von Luft verweilen, so findet ebenfalls eine unvollständige Oxydation derjenigen Schwefelmetalle statt, welche entweder schon auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen, oder bei Abgabe von Schwefel und resp. Arsen erst auf eine solche versetzt werden.

Wenn es nun hiernach leicht geschehen kann, dass bei einer gewöhnlichen Röstung der Eisenerze in Haufen, Stadeln oder Oefen, noch ein Theil des Schwefels der eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle, theils als Schwefelsäure an Eisenoxydul oder Eisenoxyd, theils auch in noch unverändertem Zustande an Eisen etc. gebunden zurückbleibt, so geht daraus hervor, dass der Zweck der Röstung auch nicht immer vollständig erreicht wird. Diesen Uebelstand sucht man indessen seit einigen Jahren auf mehreren Eisenhüttenwerken dadurch zu vermeiden, dass man während der Röstung neben atmosphärischer Luft auch Wasserdampf auf das glühende Erz einwirken lässt, worüber im dritten Abschnitte dieser Schrift gesprochen werden soll.

Können die oben angegebenen Bedingungen, unter welchen die in Eisenerzen eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle sich vollständig in freie Oxyde umändern lassen, an solchen Orten, wo die Röstung noch auf gewöhnliche Weise bewirkt wird, oder wo man es vorzugsweise mit Kohleneisenstein zu thun hat, nicht erfüllt werden, so ist es zweckmässig, die gerösteten Erze noch einem Verwitterungsprozesse zu unterwerfen, der zugleich mit einem Auslaugen oder Auswässern verbunden ist. Hierbei ist es aber auch wieder nicht gleichgiltig, ob bei der Röstung schon eine theilweise Oxydation der eingemengten Schwefelmetalle erfolgt ist oder nicht. Soll nach der Röstung ein Verwittern und Auslaugen stattfinden, so wird es immer rathsam sein, die Röstung so zu leiten, dass die in den Erzen eingemengten Schwefel- und Schwefelarsen-Metalle sich, durch Abgabe von Schwefel und resp. Arsen, auf eine niedrige Schwefelungsstufe begeben, ohne dass hierauf noch basisch schwefelsaure Metalloxyde entstehen, welche, wenn sie nicht bei dem Verwitterungsprozesse in Folge weiterer Oxydation der betreffenden Schwefelmetalle unter Einwirkung der atmosphärischen Luft und Feuchtigkeit mit in neutrale Salze verwandelt werden, unauflöslich in Wasser sind. Das bei einer

nicht zu hohen Temperatur auf eine niedrigere Schwefelungsstufe zurückgeführte Schwefeleisen, welches in der Regel als Hauptbestandtheil der eingemengten schädlichen Schwefelmetalle anzusehen ist, besitzt in Folge seiner geringen Dichtheit die Eigenschaft, unter Einwirkung der atmosphärischen Luft und Feuchtigkeit ziemlich leicht zu verwittern, sich nach und nach in schwefelsaures Eisenoxydul umzuändern, und in diesem Zustande andere Schwefelmetalle, die für sich auf dem bezeichneten Wege nicht so leicht oxydirt werden, zur Oxydation und Umänderung in schwefelsaure Metalloxyde zu disponiren, so dass neben dem, aus Schwefeleisen entstandenen, schwefelsauren Eisenoxydul auch andere Schwefelmetalle als schwefelsaure Metalloxyde so wie ein Gehalt an Gyps und Bittersalz durch Auslaugen entfernt werden können.

Zu Erreichung dieses Zweckes werden die durch Röstuug etwas aufgelockerten Erze, während sie noch glühend sind, in Wasser abgelöscht, hierauf noch mehr zerkleint und in diesem Zustande in flachen Haufen zusammengestürzt, oder auf besondere Bewässerungsbühnen gebracht, und einem Verwittern und Auslaugen oder Auswässern unterworfen. Der Verwitterungsprozess tritt bald ein; es bildet sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der hinzutretenden atmosphärischen Luft (vorzüglich wenn dieselbe feucht ist) schwefelsaures Eisenoxydul und, wenn das Schwefeleisen die Zusammensetzung des Magnetkieses besitzt, auch eine kleine Menge von schwefliger Säure, welche Oxydations-Producte durch Wasser (entweder direct aus der Atmosphäre oder durch Gerinne über den Erzhaufen vertheilt) aufgelöst und entfernt werden. Fehlt es an der hierzu nöthigen Menge von Wasser, so kann leicht der Fall eintreten, dass durch Einwirkung der im Haufen befindlichen Luft auf die Salz-Auflösung eine theilweise Zersetzung der letzteren erfolgt und sich neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe^2 O^3, 3 S O^3$, sowie wasserhaltiges basisch schwefelsaures Eisenoxyd, $2 Fe^2 O^3, S O^3 + 6 H O$, bildet, welches letztere, da es nicht in Wasser auflöslich ist, sich als eine gelbbraune schlammige Masse ausscheidet. Es geht also hieraus hervor, wie nothwendig es ist, zur möglichst vollständigen Entfernung des in den Eisenerzen vorhandenen Schwefelgehaltes auf eine sorgfältige Bewässerung bedacht zu sein. Sind die Erze nur bei schwachem Feuer ge-

röstet, so geht der Verwitterungs-Prozess ziemlich rasch, zuweilen schon in einem Jahre, zuweilen sogar in noch kürzerer Zeit von statten; ebenso wird auch ein Gehalt an Eisenoxydul weit schneller in Eisenoxyd verwandelt, als durch freiwilliges Verwittern ohne vorhergehende Röstung. Das Auslaugen der, während des Verwitterns sich bildenden, schwefelsauren Salze muss durch Regenwasser oder durch reines, von schwefelsauren Salzen möglichst freiem Wasser geschehen, welches über das aufgestürzte Erz geleitet und über dasselbe gleichmässig vertheilt wird. Bringt das abfliessende Wasser weder mit Kaliumeisencyanid, noch mit Chlorbaryum eine Reaction hervor (wobei die Reinheit des angewendeten Wassers zu berücksichtigen ist), so ist das Auslaugen als beendigt anzusehen. Ein Gehalt an basisch schwefelsauren, arsensauren und phosphorsauren Metalloxyden, und solchen schwefelsauren und arsensauren Erdensalzen, die in Wasser unauflöslich sind, kann nur durch eine besondere chemische Untersuchung ausgemittelt werden. Ehe die ausgelaugten Erze zur Verschmelzung gelangen können, müssen sie erst getrocknet werden.

Obgleich es schwer zu ermöglichen sein wird, schwefelhaltige Eisenerze durch einen sorgfältig geleiteten Röst- und Verwitterungs-Prozess vollständig von ihrem Schwefelgehalte zu befreien, so ist aber doch dadurch die Möglichkeit geboten, den Schwefelgehalt auf ein solches Minimum herabzuziehen, dass derselbe für den Hohofenbetrieb durch einen Zuschlag von Kalk unschädlich gemacht werden kann. Beim Kohleneisenstein, der gewöhnlich ziemlich viel Schwefelkies eingemengt enthält, kann, was auch bereits von *Fr. Grundmann* [1]) nachgewiesen worden ist, wohl kaum ein besseres Verfahren angewendet werden.

8) Galmei, wie er zur Darstellung des Zinkes im Grossen verwendet wird, besteht zwar der Hauptsache nach aus Zinkspath ($Zn O, C O^2$); in den meisten Varietäten dieses Zinkerzes ist aber ein Theil des $Zn O$ durch andere Metalloxyde und Erden ersetzt, namentlich durch $Fe O$, $Mn O$, $Cd O$, $Pb O$, $Ca O$ und $Mg O$; oft ist eine solche Verbindung auch mit Zinkblüthe ($Zn O, C O^2 + H O$), seltener mit Rothzinkerz ($Zn O$), ferner

1) Dessen Vorträge: I. Ueber die Entschwefelung der Eisenerze der Grafschaft Mark etc. etc. Hagen 1855; bei Gustav Butz.

mit Kieselzinkerz, und zwar mit wasserfreiem ($3 ZnO, SiO^3$), als auch mit wasserhaltigem ($3 ZnO, SiO^3 + 2 HO$), sowie mit andern kohlensauren Verbindungen, Kieselthon und Eisenocker gemengt, wodurch der Gehalt an Zink sehr herabgezogen werden kann.

Mit dem Galmei verfährt man nach seiner Gewinnung auf ähnliche Weise wie mit den Eisenerzen. Man lässt ihn eine längere Zeit an der Luft liegen, wobei die anhängende Gebirgsart verwittert und sich dann leichter absondern lässt. Beim Umlegen des Erzes fällt, wenn es hinreichend lange an der Luft gelegen hat, das taube Gestein öfters von selbst ab, und es bleiben die reinen Galmeistücke zurück. Ist indessen der Galmei fest mit Dolomit verwachsen, so wird eine Trennung mit dem Scheidefäustel nöthig. Oefters findet auch ein Verwaschen (eine nasse Aufbereitung) statt, wobei der Galmei in feiner zertheiltem Zustande gewonnen wird.

Wenn man nun berücksichtiget, dass das Zink aus diesem Erze nur durch Reduction, die zugleich mit einer Destillation verbunden ist, gewonnen werden kann, so liegt es auch sehr nahe, dass es zweckmässig ist, das Erz erst von seinem Gehalt an Kohlensäure zu befreien; weil, wenn man dies unterlassen wollte, sich bei der Reduction zu viel Gase entwickeln würden, die leicht einen kleinen Theil der Beschickung mit fortreissen könnten, und man auch ganz besonders darauf bedacht sein müsste, die frei werdende Kohlensäure durch stärkere Zuschläge von Reductionsmittel (Kohle, Coaks) sofort in Kohlenoxydgas umzuändern, damit die Reduction des Zinkoxydes nicht gefährdet wäre. Da die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit dem Zinkoxyde und den andern Basen schon durch blosses Glühen entfernt werden kann, so bestehen die Vorbereitungsarbeiten beim Galmei auch blos in einem Brennen oder Calciniren (ganz ähnlich wie beim Spatheisenstein und Sphärosiderit), welche Vorarbeit ebenfalls zu den Röstarbeiten gezählt wird.

Das Brennen des Galmei's — und zwar des Stück-Galmei's kann, wie auch *Karsten* [1]) sagt, zwar in offnen Haufen geschehen, man muss aber dabei die unmittelbare Berührung des Brennmaterials mit dem Erze vermeiden, weil sonst ein Theil des

1) Dessen System der Metallurgie, Bd. IV, S. 435.

Zinkoxydes sich reduciren und dampfförmig verflüchtigen würde. Aus demselben Grunde können zum Brennen des Stück-Galmei's auch nicht diejenigen Schacht-Röstöfen angewendet werden, in welchen das Erz mit dem Brennmaterial geschichtet wird; sondern man ist genöthigt, sich entweder der Schacht-Röstöfen mit Flammfeuerung oder, wie für feiner zertheilten Galmei, der gewöhnlichen Flammröstöfen mit flach überwölbten Heerden zu bedienen, bei welchen letzteren man gewöhnlich die bei der Zinkdestillation verloren gehende Hitze benutzt.

Da das Brennen des Galmei's blos in einer Entfernung der an verschiedene Basen gebundenen Kohlensäure und eines geringen Wassergehaltes bei Glühhitze besteht, ohne dass dabei (mit Ausnahme des $Fe O, C O^2$ und $Mn O, C O^2$ wie beim Spatheisenstein, S. 226) wesentliche Veränderungen mit den vorhandenen verschiedenen Metalloxyden vorgehen, so ist auch in theoretischer Hinsicht hierbei etwas Weiteres nicht zu erwähnen.

9) Zinnzwitter. Man bezeichnet damit ein inniges Gemenge von Zinnstein, $Sn O^2$, und verschiedenen andern Mineralien, namentlich Arsenkies, Schwefelkies, Kupferkies, Antimonglanz, Wismuthglanz, Molybdänglanz, Eisenglanz und Wolfram, sowie Quarz, Hornstein, Steinmark etc., aus welchem Gemenge der Gehalt an Zinn auf hüttenmännischem Wege gewonnen werden kann. Zuweilen findet man die genannten Gemengtheile zusammen, zuweilen auch nur einige derselben mit dem Zinnstein (der öfters selbst nicht frei von Eisen- und Manganoxyd ist) innig gemengt; und in beiden Fällen ist wieder entweder der eine oder der andere der genannten Gemengtheile vorwaltend.

Zu Altenberg in Sachsen haben die auf dem dortigen Stockwerke vorkommenden Zwitter als vorwaltenden Gemengtheil Quarz, ausser diesem noch abwechselnd mehr oder weniger Hornstein, welcher mit dem Quarz sehr fein gemengt vorkommt, und auf den Klüften Steinmark. An metallischen Fossilien sind mit den Zwittern gemengt: Arsenkies, Kupferkies, Molybdänglanz, Wismuthglanz, Eisenglanz und Wolfram. Die gewonnenen Zwitter werden, ehe sie als Pochgänge in die nasse Aufbereitung kommen, in Form von grösseren Stücken erst in offenen Röststätten geröstet (gebrannt), um den, den erdigen Fossilien eigenthümlichen, hohen Grad von Festigkeit zu vermindern, und die Stücke dann leichter mechanisch zer-

kleinen zu können. Man legt zu diesem Zwecke zuerst ein Rostbett von Holz 14 bis 16 Zoll hoch in die, von drei Seiten durch Mauern eingeschlossenen Röstplätze ein, und stürzt die Zwitter 2⅓ bis 3 Fuss hoch darüber auf; auch bedeckt man, um genug Hitze auf dem obern Theil des Rostes hervorzubringen, den ganzen Rost noch 4 bis 5 Zoll hoch mit Kohlenklein. In neuerer Zeit wendet man auch, hauptsächlich zur Ersparung des Holzes, Braunkohlen mit an.[1]) In diesem Falle wird zuerst die Röststätte — der sogenannte Zwitterheerd — 10 bis 11 Zoll hoch mit Zwittern so belegt, dass mehrere unterm rechten Winkel sich kreuzende 12 bis 14 Zoll breite und 2 Ellen von einander entfernt liegende Gassen entstehen, die mit altem Grubenholz und Holzabgängen so ausgefüllt werden, dass auch die von den Zwittern gebildeten Quadrate gleichzeitig mit bedeckt werden. Hierauf kommen abwechselnd Schichten von Braunkohlen und Zwittern; wobei jedoch die äussere Umfassung des Rostes von Zwittern sorgfältig aufgemauert werden muss, damit bei der Verbrennung des Brennmaterials und der dabei entstehenden leeren Räume, ein Einstürzen des Rostes vermieden wird. Das Brennen des Rostes dauert so lange, als unter den Zwittern noch unverbranntes Brennmaterial vorhanden ist; denn eine wirkliche Röstung der eingemengten Schwefelmetalle und des Arsenkieses kann hier nicht erfolgen, weil die erdigen Fossilien, wie namentlich Quarz und Hornstein, zu dicht sind, als dass atmosphärische Luft in ihr Inneres eindringen und daselbst auf die in geringer Menge vorhandenen Schwefelmetalle und Schwefelarsenmetalle oxydirend einwirken könnte. Diese Behandlung besteht also nur in einem Mürbebrennen der harten Steinarten.[2])

Ist der Rost ausgebrannt und sind die Stücke erkaltet, so werden sie nass unterm Stempel gepocht. Die Schlämme werden auf Stossheerden verwaschen, wobei der grösste Theil der mit den Zwittern gemengt gewesenen erdigen Gemengtheile getrennt wird, und der Zinnstein mit den anderen specifisch

1) Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1855, S. 93.

2) Dass ein solches Brennen auch in einem Schachtofen mit Flammfeuerung ausgeführt werden kann, da sich hierzu jedes Flamme gebende Brennmaterial anwenden lässt, indem die einzelnen Stücke nur durchgeglüht zu werden brauchen, ist sehr einleuchtend.

schwereren Gemengtheilen, namentlich mit den bereits genannten, verschiedenen Schwefelmetallen, Arsenkies, Wolfram und Eisenglanz zurückbleibt.

Die auf solche Weise erhaltenen Schliche von verschiedener Feinheit und Reinheit sind nun in einem Zustande, in welchem sie wirklich geröstet werden können. Man röstet sie deshalb in einem Flammofen (gewöhnlich Brennofen genannt) anfangs unter fortwährendem Umrühren so lange oxydirend, bis die völlig rothglühende Masse keine gas- und dampfförmigen Röstproducte mehr entwickelt, und später, wenn es nöthig ist, noch reducirend. Wie sich die einzelnen, an Schwefel oder Arsen gebundenen, Metalle bei der oxydirenden Röstung verhalten und in was sie sich umändern, ist bereits oben, wo über das Rösten der Erze und Hüttenproducte in fein zertheiltem Zustande in Flammöfen gesprochen wurde, erörtert worden; was mit einer darauf folgenden reducirenden Röstung bezweckt wird, kann jedoch erst im vierten Abschnitte dieser Schrift nachgewiesen werden. Da nach einer solchen Röstung der unverändert gebliebene Zinnstein aber zur Verschmelzung auf Zinn noch zu viel erdige Theile und fremde Metalloxyde beigemengt enthält, so wird das geröstete Gemenge einem nochmaligen Verwaschen auf dem Heerde unterworfen, wodurch erst die völlige Concentration des in den Zwittern fein zerstreuten Zinnsteins erreicht wird.

B. Ueber die Bildung und das Verhalten der Arsensäure und Antimonsäure, sowie der arsensauren und antimonsauren Metalloxyde beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten in Form von Bruchstücken. — Silberverlust.

Arsenmetalle, welche frei von Schwefelmetallen sind, oder solche nur in geringer Menge enthalten, können für sich in Form von Bruchstücken in freien Haufen oder Stadeln nicht vollständig abgeröstet werden. Die Ursache hiervon liegt darin, dass wenn die Stücke vorzugsweise aus Arsennickel oder Arsenkobalt, oder aus beiden Arsenmetallen zugleich bestehen, sie durch Aufnahme von Sauerstoff aus der zuströmenden atmo-

phärischen Luft, aus den S. 156 angegebenen Gründen, sich an der Oberfläche unter Aufblähen in basisch arsensaure Metalloxyde umändern und daselbst zu Pulver zerfallen, wodurch der Zutritt von Luft in die Zwischenräume, welche von den einzelnen Stücken gebildet werden, verhindert und der eingeleitete Oxydationsprozess unterbrochen wird; und wenn sie eine merkliche Menge von Arsenkupfer enthalten, leicht schmelzen.

Anders verhält es sich mit Erzen und Hüttenproducten, die entweder vorzugsweise aus Schwefelmetallen bestehen, welche in ihrer Mischung Arsenmetalle (oder Schwefarsenmetalle) enthalten, oder in denen neben Schwefelmetallen auch Arseneisen, Arsennickel und Arsenkobalt als wesentliche Bestandtheile auftreten, wie z. B. in manchen Speisen. Werden derartige Verbindungen in Stücken geröstet, so bilden sich, während die Schwefelmetalle in freie und schwefelsaure Metalloxyde übergehen, zwar gleichzeitig auch basisch arsensaure Metalloxyde, wozu die bei der Röstung entstehende Schwefelsäure insofern mit beiträgt, als sie auf das Arsen ebenso, wie auf die anderen Metalle oxydirend einwirkt, und daher unter den S. 154 flg. angegebenen Umständen auch in vorliegendem Falle Arsensäure entsteht; aber die sich bildenden basisch arsensauren Metalloxyde von Nickel und Kobalt sind verhältnissmässig gegen die anderen Oxyde in zu geringer Menge vorhanden, als dass sie sich aufblähen und ein Zerfallen der Bruchstücke veranlassen könnten. Ist der Gehalt an Arsen bedeutend, oder sind die sich bildenden Metalloxyde nicht geneigt, sich bei erhöhter Temperatur mit Arsensäure zu verbinden, so entweicht der grösste Theil des Arsens, theils als Arsensuboxyd, theils als arsenige Säure, von welcher letzteren häufig ein Theil auf der Oberfläche des Rostes, zuweilen von ein wenig Schwefelarsen gelb bis roth gefärbt, sich krystallinisch absetzt.

Enthält das zu röstende, hauptsächlich aus Schwefelmetallen bestehende, Erz oder Product Schwefelantimon beigemischt, oder ist dem Erze Antimonglanz beigemengt, so wird das Antimon ebenso, wie Arsen, durch die sich bei der Röstung bildende Schwefelsäure oxydirt und aus den S. 166 erörterten Gründen, unter Entwickelung von antimoniger Säure, zum Theil in Antimonsäure umgeändert. Diese tritt dann, ausser mit antimoniger Säure, auch mit denjenigen Metalloxyden in

Verbindung, mit denen sie in unmittelbarer Berührung ist, sobald sie Geneigtheit besitzt, sich mit denselben zu vereinigen. Diejenige antimonige Säure, welche keine höhere Oxydation erleidet, verflüchtigt sich und beschlägt die Oberfläche des Rostes weiss; ein solcher Beschlag besteht aber öfters aus einer Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure, weil sich ein Theil der antimonigen Säure auf ihrem Wege in Antimonsäure umändert.

Sind die arsen- und antimonreichen Erze und Producte silberhaltig, so wird bei deren Röstung stets auch ein Verlust an Silber wahrgenommen werden. Derselbe kann theils dadurch entstehen, dass vom Arsen sowohl, als vom Antimon, während sich diese Metalle oxydiren und zum Theil verflüchtigen, etwas Silber mechanisch mit fortgenommen wird, vorzüglich wenn der Oxydationsprozess sehr lebhaft von statten geht; theils kann er auch durch eine Verflüchtigung von Silberoxyd herbeigeführt werden, wenn das Erz oder Product von einer solchen Beschaffenheit ist, dass sich dasselbe bei der Röstung in eine lockere Masse verwandelt, und dabei die Temperatur im Roste hoch und der Luftzutritt stark genug ist (S. 126).

Tantscher[1]) hat früher bei der Zugutemachung silberhaltiger Fahlerze von Camsdorf, mit denen zugleich Kupferlasur, Kupfergrün, Kupfernickel und Speiskobalt vorkamen, die Erfahrung gemacht, dass dabei ein Verlust an Silber von 31 Procent entstand, und dass der grösste Theil dieses Verlustes beim Rösten des aus den Erzen erzeugten Rohsteins und der Speise entstanden war, namentlich dann, wenn diese Producte auch Nickel enthielten. Die Verflüchtigung war um so grösser, je zusammengesetzter diese Producte waren, und je stärker und anhaltender sie geröstet werden mussten.

---

1) Bergwerksfreund, Bd. II, S. 241.

Dritter Abschnitt.

Die chemische Einwirkung von Wasserdämpfen auf Schwefelmetalle in erhöhter Temperatur.

Die schon früher von mehreren Chemikern und Metallurgen unternommenen Versuche im Kleinen über Zerlegung der Schwefelmetalle durch Wasserdämpfe in der Glühhitze, haben zu Resultaten geführt, welche die Hoffnung erregten, dass sich die Röstung der Schwefelmetalle im Grossen, behufs einer möglichst vollständigen Abscheidung des Schwefels, durch Anwendung von Wasserdämpfen, werde sehr vereinfachen und vervollkommnen lassen. Leider hat man aber bis jetzt immer noch zu wenig Anwendung von Wasserdämpfen allein bei der Röstung im Grossen machen können, weil es nicht leicht ist, die Bedingungen zu erfüllen, unter welchen der Schwefel auf diese Weise vollständiger abgeschieden werden kann, als durch eine gewöhnliche Röstung, bei welcher der Sauerstoff der atmosphärischen Luft thätig ist.

Ehe über die Anwendung von Wasserdämpfen beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten im Grossen hier weiter gesprochen werden kann, muss erst das Verhalten aufgestellt werden, welches die dabei zu berücksichtigenden Schwefelmetalle zu Wasserdämpfen in der Glühhitze zeigen; weshalb auch die bereits erwähnten Versuche mit ihren Resultaten der Reihe nach erst kurz mitgetheilt werden sollen.

1) Versuche über die Wirkung von Wasserdämpfen auf Bleiglanz bei höherer Temperatur, welche *Pattinson* [1]) unternommen

---

1) *Erdmann's* Journal für techn. u. ökon. Chemie, Bd. V, S. 216; auszugsweise aus Phil. Magaz. u. Annals. March 1829.

hat, haben dargethan, dass der Wasserdampf durch glühenden Bleiglanz zersetzt wird, indem der Wasserstoff sich mit einem Theile des Schwefels zu Schwefelwasserstoff verbindet, während der Sauerstoff nach *Pattinson* mit einer entsprechenden Menge Bleiglanz schwefelsaures Bleioxyd bilden soll, wobei der Bleiglanz wahrscheinlich zu einem Subsulfuret reducirt werde.

2) Versuche über die Wirkung des Wasserdampfes auf den Bleiglanz, theils allein, theils gemengt mit Kohle, von *Jordan*[1]), haben nachgewiesen, dass Bleiglanz für sich bei erhöhter Temperatur mit Wasserdämpfen behandelt, sehr schwer zerlegt wird. Es bildete sich Schwefelwasserstoff und schweflige Säure; dabei entstand etwas gelbes Bleioxyd, und Theile von Schwefelblei wurden durch die Wasserdämpfe mit fortgerissen.

Als Bleiglanz mit Kohlenpulver gemengt und mit Wasserdämpfen behandelt wurde, fand ebenfalls eine langsame Zerlegung des Bleiglanzes statt. Es entwickelte sich viel Schwefelwasserstoffgas und wenig schweflige Säure, dabei sublimirte Bleiglanz in blau angelaufenen federartigen Krystallen, welche aus sehr zarten Würfeln zusammengesetzt waren, und auf dem unzersetzt gebliebenen Bleiglanz fanden sich kleine Bleikörner.

3) Versuche über die Wirkungen des Wasserdampfes bei erhöhter Temperatur auf Metalle und Schwefelmetalle etc., von *Regnault*[2]). Der Herr Verfasser spricht sich im Eingange seines trefflichen Aufsatzes, über den chemischen Vorgang bei der Zersetzung des Wasserdampfes durch Schwefelmetalle, wie folgt aus:

„Bei einem einfachen Schwefelmetall wird der Wasserstoff des Wasserdampfes sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff verbinden, und sein Sauerstoff wird an das Metall treten, wenn dieses bei der Temperatur, bei welcher der Versuch vor sich geht, noch Verwandtschaft zu demselben hat. Das gebildete Oxyd wird dann auf das noch nicht zersetzte Schwefelmetall reagiren können, eine neue Menge Schwefel wird dann als schweflige Säure fortgehen und blosses Metall wird übrig bleiben."

---

1) *Erdmann's* Journal für techn. u. ökon. Chemie, Bd. XI, S. 348.
2) *Erdmann's* Journal für praktische Chemie, Bd. X, S. 129.

„Da sich jetzt die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff bei einer hohen Temperatur zusammen gemengt vorfinden, so werden sie sich gegenseitig zersetzen, und es wird sich Wasser und Schwefel bilden. Demnach werden die definitiven Resultate des Versuchs sein: Metall, Schwefel und nicht zersetzter Schwefelwasserstoff, sobald das Metall nicht selbst die Eigenschaft hat, das Wasser zu zersetzen; in letzterem Falle wird Oxyd zurückbleiben, welches sich bildet, wenn das Metall mitten in einem Strom von Wasserdampf erhitzt wird. Hiernach würde der Wasserdampf ein sehr mächtiges entschwefelndes Agens sein können, wenn die Schwefelmetalle es mit einer gewissen Energie zersetzten; denn die Entschwefelung würde in vielen Fällen zugleich durch die beiden Elemente des Wassers, durch den Sauerstoff und Wasserstoff, vor sich gehen."

„Wenn das Schwefelmetall mit Kohle gemengt ist, so ist die Wirkung verschieden; denn ein gewisser Theil des Wasserdampfes wird dann durch die Kohle zersetzt, es bildet sich Kohlenoxydgas, welches ohne Wirkung auf die Schwefelmetalle ist, und Wasserstoffgas, welches einer gewissen Anzahl derselben, wie es *H. Rose* gezeigt hat, den Schwefel zwar entreisst, was aber nur sehr schwierig und weit langsamer erfolgt, als durch den Sauerstoff. Der übrige nicht zersetzte Wasserdampf kann auf das Schwefelmetall einwirken, es bildet sich noch Schwefelwasserstoff, aber Oxyd wird, wegen der Gegenwart von Kohle, nicht mehr entstehen; folglich wird kein Schwefel auf dem Wege der Reduction abgeschieden werden. Demnach wird unter diesen Umständen die Entschwefelung verzögert werden. Der Zusatz von Kohle kann also das Verfahren der Entschwefelung durch Wasserdampf nicht anwendbar machen, wenn es nicht schon für sich brauchbar ist; und es wird nur zuletzt anwendbar sein, um das Metall zu reduciren, wenn dieses letztere nach dem Abscheiden des Schwefels in Oxyd übergegangen ist."

„Lässt man über ein erhitztes Schwefelmetall ein Gemenge von Luft und Wasserdampf streichen, so ist es augenscheinlich — da Luft und Wasserdampf ohne Wirkung auf einander sind — dass von beiden Gemengtheilen nur jeder für sich wirken kann. Die Luft wird demnach das Rösten wie gewöhnlich durch den Sauerstoff, den sie enthält, bewirken, und der Wasserdampf

wird seinerseits einwirken, wie es oben angeführt wurde. Es wird sich noch in diesem Falle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bilden, welche auf einander reagiren werden; es wird Wasser und Schwefel entstehen, und eine gewisse Menge überschüssiges Gas wird zurückbleiben. Was das Metall anbelangt, so wird es sich in Oxyd verwandeln."

Da *Regnault* seine Untersuchungen über die Wirkung des Wasserdampfes bei erhöhter Temperatur auf viele Metalle und Schwefelmetalle erstreckt hat, so soll von den dabei sich herausgestellten Resultaten im Nachstehenden das Verhalten derjenigen Schwefelmetalle zu Wasserdampf angeführt werden, die bei der Zugutemachung von Erzen und Hüttenproducten im Grossen hauptsächlich zu berücksichtigen sind.

Schwefelkupfer in glühendem Zustande in einer Glasröhre von grünem Glase mit Wasserdampf behandelt, entwickelte etwas Schwefelwasserstoff, wurde aber wenig zerlegt.

In einer Porzellanröhre bis zum Weissglühen erhitzt, wirkte Wasserdampf energisch ein; es bildete sich viel Wasserstoffgas, auch wurden Tröpfchen von Schwefel frei. Das Schwefelkupfer ging dabei in metallisches Kupfer über. Die Bildung von Wasserstoffgas konnte nur von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die Wärme herrühren. Die Zersetzung geschieht wahrscheinlich leichter, wenn er im Entstehungsmoment ist, als wenn er schon den gasförmigen Zustand angenommen hat. (In einer Porzellanröhre, die bis zum Glühen erhitzt ist, zerlegt sich Schwefelwasserstoff in Schwefel und reines Wasserstoffgas. *Cluzel*, Ann. Chim. 84, 166.)

Schwefeleisen zersetzte den Wasserdampf mit weit mehr Energie als das Schwefelkupfer, indem es in einer Glasröhre eine grosse Menge Wasserstoffgas entband, wobei sich magnetisches Oxyd bildete. Es entsteht ein Gemenge von Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas; das Wasserstoffgas rührt bei diesem Versuche von der Zersetzung des Wassers durch Eisenoxydul her, welches sich in der ersten Periode der Einwirkung bildet.

Schwefelzink. Blende oder natürliches Schwefelzink in einer Glasröhre mitten in einem Strom von Wasserdampf erhitzt, bildete eine kleine Menge Schwefelwasserstoff, veränderte sich aber sonst weiter nicht.

In einer Porzellanröhre ging die Zersetzung bei stärkerer Hitze weit leichter vor sich; es condensirten sich in dem vorderen Theile der Röhre kleine seidenartige Büschelchen von Zinkoxyd, und die Blende war beinahe gänzlich entschwefelt.

Schwefelblei. Bleiglanz in einer Glasröhre erhitzt und Wasserdämpfe darüber geleitet, erlitt bei dunkler Rothglühhitze fast gar keine Zersetzung. Bei stärkerer Hitze entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas und das Wasser in der Wanne (durch die die Gase geleitet und aufgefangen wurden) wurde milchicht. Auf der Oberfläche des noch nicht geschmolzenen Bleiglanzes hatte sich ein Häutchen von metallischem Blei gebildet. Der vordere Theil der Röhre war ganz mit kleinen cubischen glänzenden Krystallen von Bleiglanz besetzt, welcher sich verflüchtigt hatte und durch den Strom des Wasserdampfes mit fortgerissen worden war. — Der Wasserstoff des Wasserdampfes verbindet sich hierbei mit dem Schwefel, bildet Schwefelwasserstoff, und sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Blei; aber das Bleioxyd reagirt in dem Maasse, als es sich bildet, auf das nicht zersetzte Schwefelmetall; es bildet sich metallisches Blei und schweflige Säure, welche ihrerseits nothwendig auf den Schwefelwasserstoff reagirt, und diesen Niederschlag von Schwefel verursacht, welcher das Wasser in der Wanne milchicht macht.

Schwefelquecksilber. Zinnober mitten in einem Strom von Wasserdampf verflüchtigt, zersetzte diesen mit ziemlicher Energie; es entband sich viel Schwefelwasserstoff, und die verflüchtigte Substanz war schwarz geworden. Sie enthielt Quecksilberkügelchen eingemengt; die Producte sind also ähnlich denen, welche der Bleiglanz giebt.

Schwefelsilber zersetzte gleichfalls unter den nämlichen Umständen den Wasserdampf beinahe mit ebensoviel Energie, als der Bleiglanz. Das Entbinden von Schwefelwasserstoff war sehr merklich, und nach Beendigung des Versuchs war das Schwefelsilber, welches in der Röhre geschmolzen war, auf seiner Oberfläche mit metallischem Silber bedeckt.

Schwefelantimon mitten in einem Strom von Wasserdampf erhitzt, bewirkte ein reichliches Entbinden von Schwefelwasserstoff, zu gleicher Zeit condensirte sich in der Vorlage eine grosse Menge einer orangegelben Substanz, die sehr dem

Schwefelantimon ähnlich war, welches man auf nassem Wege erhält, aber aus Schwefelantimon und antimoniger Säure bestand; auch war das in der Röhre geschmolzene Schwefelantimon an den Rändern mit einer eben solchen Substanz eingefasst.

Das Schwefelantimon zersetzt also den Wasserdampf mit ziemlicher Energie; es entbindet sich Schwefelwasserstoff, und bildet sich ein Oxy-Sulfuret, $Sb O^3 + 2 Sb S^3$, welches sich in dem Maasse, als es sich bildet, verflüchtigt. Uebrigens bildet sich dieses Oxy-Sulfuret nur dann, wenn das Schwefelantimon in grossem Ueberschuss vorhanden ist, denn es zersetzt selbst den Wasserdampf bei Rothglühhitze, und würde wahrscheinlich auf diese Weise vollständig in Oxyd (antimonige Säure) übergehen.

Schwefelarsen verhält sich wie Schwefelantimon, es zersetzt den Wasserdampf leicht bei Rothglühhitze, und bildet gleichfalls unter diesen Umständen Oxy-Sulfurete, die aber immer mit einer grossen Menge überschüssigen Schwefelmetalls in Folge der grossen Flüchtigkeit dieses letzteren gemengt sind.

Aus vorstehenden Resultaten schliesst *Regnault*, wie folgt: „Was die Anwendung des Wasserdampfes in den metallurgischen Prozessen anlangt, um das Rösten der Schwefelmetalle damit zu bewerkstelligen, so beweisen die angeführten Versuche hinlänglich, dass in dieser Hinsicht nichts zu erwarten ist. Die atmosphärische Luft ist ein weit energischer entschwefelndes Agens, wie man dies ohne grosse Mühe *a priori* voraussagen konnte.“

4) Versuche im Kleinen, welche *Bischof*[1]) im Interesse der Wissenschaft, und zwar zur Erklärung mancher Veränderungen und Umänderungen in den Gangmassen, vorgenommen hat, haben dargethan: dass Schwefelblei und Schwefelsilber, einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, durch Wasserdämpfe eine Zersetzung erleiden, indem Schwefelwasserstoffgas und schwefligsaures Gas gebildet wird, welche Gasarten entweichen und das Metall (das Silber baum-, moos- und drahtförmig) ausgeschieden wird.

5) Im Jahre 1844 hatte ich Gelegenheit durch Versuche im Kleinen mich zu überzeugen, dass die Zerlegung der Schwefel-

1) *Poggendorff's* Annal., Bd. LX, S. 287.

metalle, der Schwefelarsenmetalle und der Arsenmetalle durch Wasserdämpfe bei gänzlichem Abschluss der atmosphärischen Luft in einer Temperatur, wie sie auf Hüttenwerken zum Rösten fein zertheilter Erze und Hüttenproducte in Flammöfen angewendet wird, ausserordentlich langsam und bei Mitanwendung von Luft zwar schneller, aber auch nicht vollkommener geschieht, als allein bei Zutritt von Luft. Die Versuche wurden mit Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies, Bleiglanz, schwarzer Zinkblende, Speiskobalt und verschiedenen Erzbeschickungen vorgenommen, wie sie theils bei den Freiberger Hüttenwerken verschmolzen, theils der Amalgamation unterworfen werden.

Zur Prüfung mit Wasserdampf ohne Luftzutritt wurden schwer schmelzbare Glasröhren angewendet, deren Enden etwas niederwärts gebogen waren; dagegen zur Röstung mit Wasserdämpfen bei schwachem Zutritt von atmosphärischer Luft, als auch zur Control-Röstung bei vollem Zutritt von Luft ohne Wasserdampf, wurden Porzellanröhren von 2 Fuss Länge und 2 Zoll lichter Weite gewählt, so dass von dem zu prüfenden, fein gepülverten Erze etc. jedesmal eine Quantität von 20 Grammen auf einmal behandelt werden konnte. Die Porzellanröhre wurde bei der Röstung mit Wasserdämpfen unter schwachem Zutritt von Luft nicht ganz horizontal, sondern nach demjenigen Ende zu, wo die Wasserdämpfe einströmen sollten, mit etwas Neigung in den Röhrenglühofen eingelegt; auch wurde dieses Ende mit einem gut passenden Pfropf aus schwach gebranntem Thon so weit verschlossen, dass die Luft neben den, durch eine enge Glasröhre einströmenden Wasserdämpfen nur in geringer Menge eintreten konnte. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wurde zwar ebenfalls mit einem Pfropf von gebranntem Thon, durch welchen eine Glasröhre ging, verschlossen, jedoch so, dass es leicht zu öffnen war, damit das Erz etc. von da aus mit einem kleinen eisernen Krätzel von Zeit zu Zeit durchgerührt werden konnte.

Bei der Prüfung der Schwefelmetalle etc. mit Wasserdämpfen allein, wurden unter Anwendung einer ziemlich starken Rothglühhitze, so weit es die Glasröhren aushielten, dieselben Resultate erlangt, wie diejenigen, welche *Regnault* bei seinen Versuchen erhielt (S. 241); und bei gleichzeitiger Mitanwendung von atmosphärischer Luft fielen die Resultate ebenfalls nicht günstiger

aus als bei den Control-Versuchen unter alleiniger Anwendung von Luft. Je weniger Luft zutreten konnte, um so langsamer ging die Zerlegung der Schwefel- und Arsenmetalle von statten; und am aufhältigsten stellte sich dieses Resultat heraus, wenn nur eine mässige Rothglühhitze angewendet wurde.

6) Die Anwendung von Wasserdämpfen zur Zerlegung der aus Schwefelmetallen bestehenden Erze und gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure im Interesse der hüttenmännischen Technik ist zuerst von *Rodgers*[1]), sowie von *Rousseau*[2]) in Vorschlag gebracht worden.

Beide wollen sich überzeugt haben, dass die Einwirkung der Wasserdämpfe auf erhitzte Schwefelmetalle sich sehr gut technisch benutzen lasse, um einestheils die Schwefelmetalle vollständiger in Oxyde zu verwandeln, als dies durch eine gewöhnliche Röstung bei Zutritt von atmosphärischer Luft möglich ist, anderntheils aber auch um die sich entwickelnde schweflige Säure in Bleikammern zu Schwefelsäure zu verdichten und nach Befinden den Schwefel aus dem gleichzeitig sich bildenden Schwefelwasserstoffgas zu gewinnen.

7) Hat *Cumenge*[3]) Versuche über Anwendung von Wasserdämpfen, und zwar vom technischen Gesichtspunkte aus, hauptsächlich zur Abscheidung des Arsens und Antimons aus Erzen unternommen, welche einer Zugutemachung im Grossen unterworfen werden sollen; seiner Mittheilung nach, haben diese Versuche zu günstigen Resultaten geführt.

8) Hat auch *Patera*[4]) eine Röstung der Joachimsthaler reichen Silbererze unter Einwirkung von Wasserdämpfen mit sehr gutem Erfolg versucht. Der Apparat, dessen er sich hierzu zuerst bediente, bestand aus einer Muffel (ohne Zuglöcher), deren vorderer Theil mit einem Steine verschlossen war. Der Wasserdampf wurde aus einer Destillirblase durch ein Rohr auf das Erz, und durch ein anderes Rohr, welches

1) *Lond. Journ. of Arts*, August 1843, p. 7; auch *Dingler's* polyt. Journ., Bd. 89, S. 443, sowie Bergwerksfreund, Bd. VII, S. 109.

2) Bergwerksfreund, Bd. VII, S. 109 (*L'Institut*, durch polyt. Centralblatt).

3) *Annal. des mines*, Serie 5, Tom. I, p. 425, auch Berg- und hüttenm. Zeitung 1853, S. 561, 580 etc.

4) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, 5. Jahrg., No. 3, S. 611. Berg- und hüttenm. Zeitung 1855, S. 131. Bergwerksfreund, Bd. XVIII . 295.

an der Wölbung angebracht war, aus der Muffel in einen *Woulf*'schen Apparat geleitet, in welchem er durch Abkühlung condensirt wurde. Mit dem Wasserdampf wurden auch die flüchtigen Röstproducte niedergeschlagen, welche in metallischem Arsen, arseniger Säure, etwas Schwefel und einigen mit fortgerissenen feinen Erztheilen bestanden. In dem Steine, mit welchem der vordere Theil der Muffel verschlossen war, befand sich eine kleine, mit einem Thonpfropf verschliessbare Oeffnung, um den Vorgang beobachten und das Erz mit einem Haken umwenden zu können.

Reines Rothgiltigerz war bald in metallisches Silber verwandelt. Ein Erz mit einem Silbergehalt von 18 Mark im Centner (circa 8,5 Procent) wurde nach fünfstündigem Rösten vollkommen frei von Arsen; das reducirte Silber konnte darin mit freiem Auge wahrgenommen werden.

Zur Trennung des metallisch ausgeschiedenen Silbers von den anderen Metallen, die grösstentheils in Oxyd verwandelt worden waren, wendete *Patera* mit Vortheil ein Gemenge von mässig verdünnter Schwefelsäure und Salpeter an, in welchem sich das Silber nebst den vorhandenen Oxyden und resp. Säuren des Nickels, Kobalts, Kupfers, Wismuthes und Arsens auflöste. Das Silber wurde aus seiner mit Wasser verdünnten Auflösung als Chlorsilber ausgefällt, mit Hilfe eines einfachen galvanischen Apparates reducirt und eingeschmolzen. Der gut ausgelaugte Rückstand, welcher von einem 14 bis 18 Mark Silber enthaltenden Erze nach zweimaligem Rösten und Auslaugen nur noch 10 bis 12 Loth Silber im Centner enthielt und etwa 50 Procent von dem angewandten Erzquantum ausmachte, liess sich dann leicht auf Nickel, Kobalt, Kupfer und Wismuth verarbeiten.

Versuche in einem etwas grösseren Maasstabe, die zwar ebenfalls in einer Muffel, jedoch mit vereinfachter Condensation der Wasserdämpfe und der flüchtigen Röstproducte, ausgeführt wurden, haben dargethan, dass sich dieses Verfahren im Grossen zur Entsilberung der reichen Joachimsthaler Erze, die zugleich noch andere werthvolle Metalle enthalten, mit Vortheil anwenden lässt.

Wenn nun aus den Resultaten der im Vorhergehenden näher bezeichneten Versuche hervorgeht, dass Schwefelmetalle (die in

erhöhter Temperatur kein Sublimat von Schwefel geben) in glühendem Zustande in Berührung mit Wasserdämpfen, bei Abschluss von atmosphärischer Luft und den gasförmigen Verbrennungsproducten des zum Erhitzen erforderlichen Brennmaterials, langsam so zerlegt werden, dass der Schwefel des betreffenden Schwefelmetalles sich mit einem Theile des Wasserstoffs im Wasserdampf zu Schwefelwasserstoff vereinigt und gasförmig frei wird, und das Metall, wenn es die Eigenschaft besitzt in der Glühhitze Sauerstoff aufzunehmen, sich mit dem ausgeschiedenen Sauerstoff des Wasserdampfes zu Oxyd verbindet, so wird das sich bildende Metalloxyd, wenn es entweder auf einer höheren Oxydationsstufe steht, oder die Geneigtheit besitzt, sich leicht zu Metall zu reduciren, Sauerstoff an einen Theil des Schwefels des noch unzersetzten Schwefelmetalles abgeben; es wird schweflige Säure entstehen, die aber, wenn sie in gasförmigem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas zusammentrifft, auf dasselbe zerlegend einwirkt, und zwar so, dass Wasser gebildet und Schwefel ausgeschieden wird. Je nachdem nun die Schwefelmetalle sich auf einer höheren oder niederen Schwefelungsstufe befinden, und die Metalle mehr oder weniger geneigt sind, sich bei höherer Temperatur leicht zu oxydiren, wird neben Schwefelwasserstoffgas auch eine grössere oder geringere Menge freies Wasserstoffgas und schwefligsaures Gas entstehen und Schwefel dampfförmig frei werden. Auch wird bei solchen Schwefelmetallen, die bei Abschluss von Luft ein Sublimat von Schwefel geben, ein Theil des Schwefels ohne Weiteres dampfförmig frei werden. Ist das an Schwefel gebundene Metall von einer solchen Beschaffenheit, dass es die Eigenschaft besitzt, das Wasser zu zerlegen, oder ist sein Oxyd, wie z. B. Eisenoxyd und Kupferoxyd, geneigt, leicht Sauerstoff an Schwefel abzugeben, so bleibt es auf einer niedrigen Oxydationsstufe, wie z. B. Eisen als Eisenoxyd-Oxydul und Kupfer als Kupferoxydul, zurück; und ist es gar nicht geneigt, in der Glühhitze Sauerstoff aufzunehmen, oder solchen in grösserer Menge gebunden zu behalten, so bleibt es in metallischem Zustande zurück; wie dies z. B. mit dem Silber der Fall ist, welches, wenn es auch unter gewissen Umständen etwas Sauerstoff aufnimmt, denselben leicht wieder abgiebt. Sind die Schwefelmetalle sowohl, als die sich bildenden Oxyde flüchtig, so

entstehen Oxy-Sulfurete, die sich entfernen, wie dies namentlich beim Schwefelantimon und Schwefelarsen der Fall ist.

Anders fallen die Resultate aus, wenn bei der Zerlegung der Schwefelmetalle durch Wasserdämpfe der Zutritt von atmosphärischer Luft nicht abgeschlossen ist, und auch die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, die öfters noch freien Sauerstoff enthalten, Zutritt haben. Es wird zwar der Wasserdampf auf die Schwefelmetalle, wie im Vorhergehenden angegeben wurde, einwirken; aber es wird auch gleichzeitig der Sauerstoff der atmosphärischen Luft thätig sein, und zwar um so lebhafter, je leichter die Schwefelmetalle durch denselben oxydirt werden. Gleichzeitig wird auch das bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Wasserdampf gebildete Schwefelwasserstoffgas sowohl, als der durch Sublimation frei werdende Schwefel verbrannt: es bildet sich mehr schweflige Säure, die durch Contact zum Theil in Schwefelsäure umgewandelt wird; und die aus den Schwefelmetallen sich bildenden Oxyde werden nicht allein auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, sondern es können auch schwefelsaure Metalloxyde entstehen, die, wenn sie bei höherer Temperatur nur schwer oder gar nicht zerlegbar sind, theilweise oder ganz unverändert zurückbleiben. Je mehr also atmosphärische Luft neben Wasserdämpfen auf glühende Schwefelmetalle einzuwirken Gelegenheit hat, desto mehr wird sich das Resultat der Röstung dem einer gewöhnlichen Röstung ohne Anwendung von Wasserdämpfen nähern, und um so weniger wird der Zweck einer möglichst vollständigen Entfernung des Schwefels erreicht werden.

Wenn nun die Versuche im Kleinen noch beweisen, dass die Zerlegung der Schwefelmetalle durch Wasserdämpfe bei Abschluss von atmosphärischer Luft nur bei hoher, und zwar in den meisten Fällen bei einer höheren Temperatur geschieht, als die ist, welche man bei einer gewöhnlichen Röstung unter Zutritt von atmosphärischer Luft anwendet, so ist dies ein Umstand, der in Bezug auf Brennmaterialaufgang gewiss hier und da Berücksichtigung finden dürfte; wenn man ferner noch erwägt, dass die Zerlegung der Schwefelmetalle durch Wasserdämpfe allein eine viel längere Zeit in Anspruch nimmt, als eine gewöhnliche Röstung unter Zutritt von atmosphärischer Luft, und dass ausser einem noch mehr erhöhten Aufwand an

Brennmaterial, auch die Arbeitslöhne pro Centner Erz vermehrt werden, so ist es wohl sehr einleuchtend, dass die Röstung der Schwefelmetalle mittelst Wasserdämpfen sich nur in gewissen Fällen, wo es namentlich auf eine möglichst vollständige Abscheidung von Schwefel, Arsen und Antimon abgesehen ist, oder wo bei der Röstung sehr silberreicher Erze ein namhafter Verlust an Silber durch Verflüchtigung vermieden werden soll, wird mit Vortheil anwenden lassen.

Ueber die Anwendung von Wasserdämpfen beim Rösten der Erze und Hüttenproducte im Grossen.

Bis jetzt hat man, so viel mir bekannt, bei den Röstprozessen im Grossen die Anwendung von Wasserdämpfen hauptsächlich nur für Eisenerze, die Schwefelkies, Arsenkies und andere Schwefelmetalle eingemengt enthalten, sowie für schwefelhaltige Kupfererze und Kupfersteine in Schacht-Röstöfen für ganz zweckmässig gefunden; auch hat *Patera* (S. 245) reiche Silbererze durch Wasserdämpfe zersetzt und dadurch zur weiteren Zugutemachung mit Vortheil vorbereitet.

Die ersten Versuche über das Rösten der Eisenerze unter Zuführung von Wasserdämpfen wurden, wie schon S. 67 mitgetheilt worden ist, im Jahre 1843 in Russisch-Finnland auf dem Eisenwerke Dals-Bruck nach der Angabe von *v. Nordenskjöld* unternommen und haben so erwünschte Resultate gegeben, dass man diese Röstmethode nicht allein in Finnland, sondern auch im Uralgebirge einführte; und jetzt macht man schon an mehreren anderen Orten ebenfalls mit gutem Erfolge Gebrauch davon.

Werden Eisenerze in nicht zu grossen Stücken in einem Schacht-Röstofen, S. 68 Fig 19, unter Zuführung von Wasserdämpfen durch Holz-Flammfeuer so erhitzt, dass möglichst wenig unzersetzte atmosphärische Luft mit in den Ofen tritt, und sind dabei die Eisenerze von der Beschaffenheit, dass sie durch blosses Erhitzen bis zum lebhaften Rothglühen eine solche Porosität erlangen, wie sie erforderlich ist, um den, mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials vermengten Wasserdämpfen Zutritt in das Innere der einzelnen Erzstücke zu gestatten, so ist auch anzunehmen, dass die eingemengten Schwefel- und Schwefelarsenmetalle, bei hinreichend

langem Verweilen der betreffenden Erzstücke in hoher Temperatur, zerlegt, und die an Schwefel oder Arsen gebundenen Metalle vollständiger in freie Oxyde umgeändert werden, als bei dem gewöhnlichen Röstverfahren ohne Anwendung von Wasserdämpfen. Sind dagegen die Erze zu dicht, und werden auch bei stärkerem Glühen nicht porös, wie es z. B. mit manchem Magneteisenstein und Rotheisenstein der Fall ist, oder werden die Erze in zu grossen Stücken angewendet, so wird der Erfolg einer solchen Röstung auch weniger erwünscht ausfallen.

Obgleich Holz und Hohofengase oder direct erzeugte brennbare Gase sich als Brennmaterial am besten zu einer derartigen Röstung eignen, weil sie keine russige Flamme geben, so benutzt man doch auch hier und da gut flammende Steinkohlen dazu.

Auf Eisenhüttenwerken, wo man die Hohöfen mit Holzkohlen betreibt, und wo viel klare Kohlen (Lösche) entstehen, benutzt man letztere gewöhnlich zum Rösten der Eisensteine in Schachtöfen als Brennmaterial, indem man die Erze damit schichtet, S. 61. Auch wendet man sie zuweilen in einem auf Flammfeuerung eingerichteten Schachtofen neben dem Flamme gebenden Brennmaterial mit an, wenn zugleich Wasserdämpfe in den Ofen geleitet werden. Wenn auch hierdurch die Absicht, das Erz in einer höheren Temperatur zu erhalten, zum Theil erreicht wird, so werden aber wieder folgende Uebelstände hervorgerufen, nämlich: es wird durch die klaren Kohlen, die die Zwischenräume der Erzschichten ausfüllen, nicht allein der Zug im Ofen vermindert, sondern es wird auch ein Theil des Wasserdampfes durch diese Kohlen zerlegt; es bildet sich hierbei neben ein wenig kohlensaurem Gas eine merkliche Menge Kohlenoxydgas und noch mehr Wasserstoffgas, welche Gasarten — da das erste und zweite gar nicht, und letzteres nur sehr schwach auf Schwefelmetalle einwirkt — die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Wasserdampf, der ohnedem schon mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Flamme gebenden Brennmaterials gemengt ist, sehr schwächen, weil sie sich mit dem zuströmenden Wasserdampf ebenfalls mengen und mit demselben in die Poren der Erzstücke eindringen.

Ein ähnliches Resultat würde sich herausstellen, wenn Kohleneisenstein, der zuweilen bis zu 13 Procent Kohle eingemengt enthält, unter Zuführung von Wasserdämpfen geröstet werden sollte.

Im Altaigebirge röstet man (nach der S. 67 citirten Mittheilung im Russ. Berg-Journal 1845, Vol. IV) ausser schwefelhaltigen Kupfererzen auch Kupfersteine, die circa 45 Procent Kupfer enthalten, in Schachtöfen mittelst Wasserdämpfen, wobei man gegen das gewöhnliche Rösten in Stadeln (wo das genannte Product mehrere Feuer bekommen muss) nicht allein an Zeit, sondern auch an Brennmaterial erspart, und erlangt dann beim Verschmelzen des gerösteten Steins (des Gaarrostes) ein hauptsächlich an Antimon reineres Rohkupfer, als wenn das Rösten in Stadeln geschieht.

Vierter Abschnitt.

Das Verhalten kohlenstoffreicher fester Substanzen, sowie kohlenstoff- und wasserstoffreicher Gase beim Rösten von Schwefel-, Schwefelarsen- und Arsen-Metallen.

Beim Rösten von Schwefel-, Schwefelarsen- und Arsen-Metallen oder von Erzen, die dergleichen Verbindungen eingemengt enthalten, kommt es bisweilen darauf an, die Bildung von schwefelsauren und arsensauren Metalloxyden zu verhindern, oder, wenn sich dergleichen Salze bei der Röstung bilden, dieselben auf irgend eine Weise wieder so zu zerlegen, dass nur freie Oxyde zurückbleiben, wie z. B. beim Rösten mancher Zinnstein-Schliche, in denen Schwefel- und Arsenkies eingemengt ist. Wollte man nicht darauf Bedacht sein, namentlich der Bildung von basisch arsensaurem Eisenoxyd entgegen zu wirken, oder wenn die Bildung desselben nicht ganz vermieden werden konnte, diese Verbindung wieder aufzuheben, so würde man sich der Gefahr aussetzen, beim Verschmelzen des gerösteten Schliches ein mit Arsen verunreinigtes Zinn auszubringen.

Wenn nun aus der Chemie bekannt ist, dass, wenn schwefelsaure Metalloxyde, die einer Zerlegung bei erhöhter Temperatur fähig sind, mit Kohlenstaub gemengt bei Abschluss von atmosphärischer Luft (z. B. in einem kleinen Glaskolben) bis zum Glühen erhitzt werden, sich Kohlensäure und schweflige Säure entwickeln, und das Metalloxyd, wenn es auf einer hohen Stufe der Oxydation steht, zum Theil auf eine niedrigere zurückgeführt wird, wie z. B. Eisenoxyd auf die Stufe des Oxyd-

Oxyduls, Kupferoxyd auf die Stufe des Oxyduls etc.: so geht daraus hervor, dass die Verbrennung der Kohle auf Kosten der Schwefelsäure und, wenn das Metalloxyd geneigt ist Sauerstoff an Kohlenstoff schon bei blosser Rothglühhitze abzugeben, zugleich auf Kosten des Metalloxydes geschieht, während schweflige Säure gasförmig frei wird, und das Oxyd dadurch seine Schwefelsäure verliert.

Da sich kohlenstoff- und kohlenwasserstoffreiche Gase, namentlich Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas zu schwefelsauren Metalloxyden ähnlich verhalten wie Kohlenpulver, und zwar so, dass das Kohlenoxydgas zu Kohlensäure, der Kohlenstoff des Kohlenwasserstoffgases ebenfalls zu Kohlensäure und der Wasserstoff desselben zu Wasser verbrennt, während die Schwefelsäure sogar zu Schwefel reducirt wird, so muss auch durch dergleichen Gase, wenn dieselben in grosser Menge bei Abschluss von atmosphärischer Luft auf schwach glühende schwefelsaure Metalloxyde einwirken, eine Zerlegung der letzteren erfolgen. Es werden entweder freie Oxyde entstehen, wenn dieselben schwer reducirbar sind, oder es werden im entgegengesetzten Falle die Oxyde theilweise in Metall übergehen, und die Schwefelsäure wird sich in Schwefel umändern; dieser wird entweder dampfförmig entweichen, sobald die Metalloxyde nicht durch ihn reducirt werden, oder er wird mit den Metallen, die aus ihren Oxyden reducirt wurden, in Verbindung treten und auf solche Weise wieder Schwefelmetalle bilden. Da indessen bei Röstprozessen im Grossen der Zutritt von atmosphärischer Luft nie ganz abgeschlossen wird, so bleiben auch die Metalloxyde als freie Oxyde zurück, während die Schwefelsäure, selbst wenn ein Theil derselben zu Schwefeldampf reducirt werden sollte, hauptsächlich nur als schweflige Säure entweicht. Die nach einer solchen reducirenden Röstung noch überschüssig vorhandenen Kohlentheile können aber nur durch Zuführung einer grösseren Menge von atmosphärischer Luft verbrannt, und ebenso auch diejenigen Oxyde, welche einen Theil ihres Sauerstoffs verloren haben, wieder auf ihre frühere Oxydationsstufe gebracht werden.

Auf dieselbe Weise, wie schwefelsaure Metalloxyde, lassen sich auch arsensaure Metalloxyde mehr oder weniger vollständig in freie Oxyde umändern, je nachdem die resp. Oxyde sich

als schwache oder als starke Basen zur Arsensäure verhalten. Die Arsensäure wird dabei theils als arsenige Säure, theils als Arsensuboxyd abgeschieden. Arsensaures Eisenoxyd wird ziemlich leicht, dagegen arsensaures Kupferoxyd nur schwer, und gewöhnlich unter Bildung von etwas Arsenkupfer zerlegt. Arsensaures Nickel- und Kobaltoxydul lassen sich am schwierigsten zerlegen; sie ändern sich, so lange Kohlenstoff oder Wasserstoff bei Rothglühhitze auf sie einwirkt, unter Abgabe von etwas arseniger Säure und Arsensuboxyd, lieber in Arsenmetalle um, die, wenn hierauf an der Stelle der reducirend wirkenden Körper atmosphärische Luft mit ihnen in Berührung kommt, sich wieder oxydiren und in basisch arsensaure Metalloxyde verwandeln.

Gesetzt nun, man hätte einen mit ziemlich viel Arsenkies verunreinigten Zinnsteinschlich bei Zutritt von atmosphärischer Luft bei schwacher Rothglühhitze so lange geröstet, bis keine Dämpfe von arseniger Säure mehr zu bemerken, auch der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden wäre, so würde man jetzt zur vollständigen Zerlegung des noch in merklicher Menge vorhandenen basisch schwefelsauren und arsensauren Eisenoxydes, eine pulverförmige, nicht zu schwer verbrennliche kohlige Substanz unter die Röstpost mengen, z. B. grobes Holzkohlenpulver, trockne Sägespäne von hartem oder weichem Holze, Tannennadeln oder Braunkohlenpulver (Steinkohlenpulver verursacht leicht eine Sinterung und Coaks- oder Anthrazitpulver ist zu schwer verbrennlich) und würde diese kohligen Substanzen bei möglichst wenig Luftzutritt langsam verbrennen lassen. Holzkohlenpulver verbrennt auf Kosten der in geringer Menge zutretenden atmosphärischen Luft hauptsächlich nur zu Kohlenoxydgas, und dieses auf Kosten des freien und basisch schwefel- und arsensauren Eisenoxydes zum Theil zu Kohlensäure, welche mit der dabei frei werdenden schwefligen und arsenigen Säure und dem Arsensuboxyd entweicht, während das Eisenoxyd zum Theil in Oxyd-Oxydul umgeändert wird. Bei Anwendung von Sägespänen, Tannennadeln oder Braunkohlenpulver, welche Substanzen neben Kohlenstoff auch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, entwickeln sich, wie bei einer trocknen Destillation, zuerst brennbare, kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Gase, die mit mehr oder weniger Wasserdampf gemengt sind. Diese Gase ändern sich theils auf Kosten der spärlich zuströmenden

atmosphärischen Luft, theils auf Kosten des freien und basisch schwefel- und arsensauren Eisenoxydes in Kohlensäure und Wassergas um, und später verbrennt auch die dabei zurückbleibende Kohle auf dieselbe Weise, wie untergemengtes Holzkohlenpulver. Die Schwefelsäure wird hier ebenfalls, wie bei Anwendung von Holzkohlenpulver, zu schwefliger Säure, und die Arsensäure zu arseniger Säure und Arsensuboxyd, zum Theil auch zu metallischem Arsen reducirt, so dass also beide Säuren, während sie Sauerstoff verlieren, vom Eisenoxyd getrennt, und in verändertem Zustande gas- und resp. dampfförmig entfernt werden können; in derselben Zeit, in welcher die reducirend wirkenden Gase der Schwefelsäure und der Arsensäure Sauerstoff entziehen, wird auch ein Theil des Eisenoxydes in Oxyd-Oxydul umgeändert.

Wird das Glühen des Erzes mit den genannten kohlenstoffreichen Substanzen bei gänzlichem Abschluss der atmosphärischen Luft bewirkt, so reducirt sich die an Eisenoxyd gebundene Arsensäure theils zu Arsensuboxyd, theils zu metallischem Arsen, und geht in diesem veränderten Zustande grösstentheils, und zwar dampfförmig fort; ebenso entweicht ein Theil der Schwefelsäure als gasförmige schweflige Säure, oder als Schwefeldampf; gleichzeitig bildet sich aber auch durch Reduction wieder etwas Schwefeleisen und Arseneisen, welche Producte nur, wie es überhaupt bei Anwendung kohliger Beimengungen nach erfolgter Einwirkung derselben geschehen muss, durch fortgesetzte Röstung bei vollem Zutritt von atmosphärischer Luft zerlegt und die Eisenoxyd-Oxydultheile mehr oder weniger vollkommen wieder in Oxyd umgeändert werden können.

Röstet man Arsenmetalle, die hauptsächlich aus Arsennickel oder Arsenkobalt bestehen, wie z. B. Kobaltspeise, so bilden sich, wie bereits (S. 156) nachgewiesen worden ist, neuntel arsensaure Metalloxyde, 9 (Ni O, Co O), As O^5, die gegen 25,4 Prozent Arsensäure enthalten. Mengt man unter eine genau abgewogene Quantität eines solchen Rösproductes irgend eine, der im Vorhergehenden genannten kohligen Substanzen, und setzt die Röstung bei vermindertem Luftzuge fort, d. h. ändert man die oxydirende Röstung in eine reducirende um, so entwickelt sich zwar, hauptsächlich im Anfange, Arsensuboxyd in Dampfform, welches sich deutlich durch den Geruch zu erkennen

giebt, lässt man aber später die kohlige Substanz bei stärkerem Luftzuge vollständig verbrennen, und wiegt das reducirend behandelte Röstproduct nach dem Erkalten wieder aus, wobei man die bei der Verbrennung der kohligen Substanz zurückgebliebenen Aschentheile, deren Gewicht man vorher durch eine besondere Probe ausgemittelt hat, in Abzug bringt, so findet man, dass die Gewichtsabnahme nur wenige Procente beträgt, und dass daher die Trennung der Arsensäure von den Oxyden des Nickels und Kobalts durch eine reducirende Röstung in einem weit geringeren Grade möglich ist, als vom Eisenoxyd. Die Ursache liegt darin: dass bei einer solchen Röstung die Arsensäure hauptsächlich nur zu arseniger Säure reducirt wird, sodass neuntelarsenigsaure Metalloxyde, 9 (Ni O, Co O), As O^3, entstehen, die in der Hitze feuerbeständig sind (S. 155), und nur eine geringe Menge von Arsensäure zu Arsensuboxyd reducirt wird. Wenn später die kohlige Substanz bei vermehrtem Luftzutritt verbrannt wird, ändern sich aber die arsenigsauren Metalloxyde des Nickels und Kobalts auf Kosten der atmosphärischen Luft wieder in arsensaure Oxyde um. Dieses Verhalten beweist, dass man durch mehrmals wiederholtes, abwechselndes oxydirendes und reducirendes Rösten den neuntelarsensauren Oxyden des Nickels und Kobalts zwar einen Theil ihrer Arsensäure wird entziehen können, aber nicht im Stande sein wird, sie auf diese Weise vollständig in freie Oxyde umzuändern.

Fünfter Abschnitt.

Die Erzeugung und das Verhalten des Chlorgases und verschiedener Chlorverbindungen beim Rösten von Schwefel- und Arsenmetallen.

Obgleich bei hüttenmännischen Röstprozessen in den meisten Fällen der Sauerstoff der atmosphärischen Luft als dasjenige Agens zu betrachten ist, welches die Hauptrolle spielt, sobald es darauf ankommt, die zu röstenden Erze oder Hüttenproducte durch Oxydation zu einer weitern Verarbeitung, entweder durch den Schmelzprozess oder durch irgend einen Prozess auf nassem Wege, vorzubereiten, so treten doch auch Fälle ein, wo man neben Sauerstoff noch einen andern Körper — nämlich Chlor — mit einwirken lässt. Es geschieht dies entweder in der Absicht, um gewisse Metalle in Chlormetalle zu verwandeln, von denen das feuerbeständigste, wie namentlich das Chlorsilber, entweder durch Extraction mittelst Kochsalzauflösung, oder durch Amalgamation mittelst Quecksilber gewonnen werden kann; oder um gewisse Metalle, zu denen vorzugsweise Arsen, Antimon und Zink gehören, von andern Metallen oder deren Oxyden durch Verflüchtigung soweit als möglich zu trennen.

Bei einer solchen Röstung, die stets in einem Flammofen bei Zutritt von atmosphärischer Luft vorgenommen wird, lässt man aber das Chlor nicht in Gasform, wie es mit der atmosphärischen Luft geschieht, von aussen in den Röstraum treten, sondern man fügt das Chlor in gebundenem Zustande, und zwar an einen solchen Körper gebunden dem zu röstenden Erze oder Producte bei, von welchem es sich durch andere Körper leicht

trennen lässt, die sich entweder bei der Röstung von selbst bilden, oder die man besonders zusetzt. In der Regel wendet man Chlornatrium, Na Cl, und zwar gewöhnliches Kochsalz an, welches den Anforderungen am meisten entspricht, indem es in hinreichender Menge zu einem angemessenen Preise zu haben ist, und sich durch die bei der Zersetzung mancher schwefelsauren Metalloxyde in erhöhter Temperatur frei werdende wasserfreie Schwefelsäure sowohl, als auch durch schwefelsaure Metalloxyde, die sich bei der Röstung schwefelmetallhaltiger Erze und Producte von selbst bilden, leicht zersetzen lässt. Man fügt entweder dem hinreichend fein zertheilten Haufwerke, welchem bereits das erforderliche Kochsalz beigemengt ist, wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul, Fe S O, S O^3, (calcinirten Eisenvitriol) bei, oder, wenn in dem Erze oder Producte eine hinreichende Menge von Schwefeleisen vorhanden ist, bildet man durch vorsichtige Röstung schwefelsaure Metalloxyde, und bewirkt in beiden Fällen durch Anwendung einer zweckentsprechend höheren Temperatur eine Zerlegung des Kochsalzes.

Die Producte einer solchen Zerlegung sind aber verschieden, je nachdem wasserfreie Schwefelsäure dampfförmig auf das Kochsalz einwirkt, oder schwefelsaure Metalloxyde in unmittelbarer Berührung mit Kochsalz eine Zersetzung desselben veranlassen. In ersterem Falle wird das Chlor gasförmig ausgeschieden, weil ein Theil der wasserfreien Schwefelsäure Sauerstoff an das Natrium des Kochsalzes abgiebt, und ein anderer sich mit dem entstehenden Natron zu schwefelsaurem Natron verbindet; neben dem Chlorgase entweicht aber auch dasjenige schwefligsaure Gas, welches entsteht, während ein Theil der Schwefelsäure Sauerstoff an das Natrium abgiebt. Im zweiten Falle zerlegen sich die schwefelsauren Metalloxyde und das Kochsalz gegenseitig, und zwar so, dass der Sauerstoff der Metalloxyde und die an dieselben gebundene Schwefelsäure an das Natrium übergehen und, wie im ersten Falle, schwefelsaures Natron gebildet wird, die Metalloxyde sich aber in mehr oder weniger flüchtige Chlormetalle umändern, ohne dass eine merkliche Menge von Chlor aus dem Kochsalze gasförmig frei wird.

Während das bei der Zersetzung des Kochsalzes durch wasserfreie Schwefelsäure gasförmig frei werdende Chlor auf

die einzelnen Theile des Erzes oder Productes einwirkt, entstehen in solchen Fällen, wenn das zu röstende Haufwerk verschiedene Metalle an Schwefel gebunden enthält, neben Chlorschwefel öfters auch flüchtige Chlormetalle, die die Eigenschaft besitzen, beim Zusammentreffen mit andern Metallen oder Schwefelmetallen, an dieselben Chlor abzugeben und sie in solche Chlormetalle umzuändern, welche ebenfalls mehr oder weniger flüchtig sind, oder bei Einwirkung der atmosphärischen Luft sich zersetzen und in Oxyde verwandeln. Ebenso verhalten sich diejenigen flüchtigen Chlormetalle, welche durch gegenseitige Zersetzung schwefelsaurer Metalloxyde und Kochsalz gebildet werden. Es ist daher auch sehr einleuchtend, dass das in Erzen fein zertheilte, entweder in gediegenem Zustande oder in Verbindung mit Schwefel vorhandene, Silber in Chlorsilber umgeändert werden muss, sobald die Erze selbst vorher hinreichend fein zertheilt worden sind.

Ferner entsteht beim Zusammentreffen des, in den gasförmigen Verbrennungsproducten und in der in den Röstofen gelangenden atmosphärischen Luft befindlichen, Wassergases oder Wasserdampfes mit freiem Chlorgas sowohl, als mit manchen Chlormetallen, leicht gasförmige Chlorwasserstoffsäure, die auf schon vorhandene Metalloxyde, sowie auf schwefelsaure, arsensaure und antimonsaure Metalloxyde einwirkt und Chlormetalle bildet, welche ebenfalls wieder mehr oder weniger flüchtig sind. Auch ist noch zu erwähnen, dass wenn die zu röstenden Erze viel Quarz eingemengt enthalten, und das Kochsalz mit demselben in unmittelbarer Berührung ist, bei Einwirkung von Wassergas kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure gebildet wird, welche letztere ebenfalls auf vorhandene Metalloxyde oder Metalloxydsalze chlorirend einwirkt. Haben sich nun während der Röstung, bis zur Zeit wo Chlor gasfömig frei wird und sich noch Chlormetalle bilden und verflüchtigen, Verbindungen des Silberoxydes mit Säuren gebildet, wie namentlich schwefelsaures, arsensaures, antimonsaures und kieselsaures Silberoxyd, so werden diese durch die gasförmige Chlorwasserstoffsäure zerlegt, wobei sich das Silberoxyd in Chlorsilber verwandelt.

Bei der Röstung eines Erzes oder Productes, bei welcher zur Vorbereitung gewisser Bestand- oder Gemengtheile für die weitere Verarbeitung neben Sauerstoff auch Chlor thätig ist —

weshalb man eine solche Röstung eine chlorirende nennt — hat man, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, nicht allein darauf Bedacht zu nehmen, dass die Oxydation der Schwefel- und Arsenmetalle bei der gerade nöthigen Temperatur und nicht zu rasch erfolge, sondern dass auch das Chlor in freiem Zustande sowohl, als in Verbindung mit solchen Metallen, mit denen es flüchtige Chlormetalle bildet, sowie in Verbindung mit Wasserstoff, als gasförmige Chlorwasserstoffsäure, auf andere weiter zu verändernde Verbindungen dem Zwecke entsprechend einwirke. Ehe daher die Theorie einer chlorirenden Röstung irgend eines, aus mehreren Schwefel- und Arsenmetallen zusammengesetzten Erzes oder Hüttenproductes aufgestellt werden kann, muss erst das Nöthige über die Bildung von Chlorgas, gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und flüchtiger Chlormetalle, sowie über das Verhalten der genannten Gase und der flüchtigen Chlormetalle zu regulinischen Metallen, Schwefel- und Arsenmetallen, Metalloxyden und Metalloxydsalzen in erhöhter Temperatur vorausgehen.

I. Von der Erzeugung des Chlorgases, der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und verschiedener flüchtiger Chlormetalle bei hüttenmännischen Röstprozessen.

A. Ueber die Erzeugung von Chlorgas bei Röstprozessen.

Obgleich man vom Chlor schon seit langer Zeit bei manchen Röstungen Gebrauch gemacht hat, so sind dessen Eigenschaften und Wirkungen bei diesem Prozesse doch erst in neuerer Zeit richtiger beurtheilt worden. Noch ehe das Chlor als ein einfacher Körper betrachtet wurde, kannte man nur die Kochsalzsäure oder kurzweg Salzsäure, die sich später als eine Verbindung des Chlors mit Wasserstoff zu erkennen gab, und daher den Namen Chlorwasserstoffsäure erhielt. *v. Born*[1]) bemerkt in seinem Werke über das Anquicken S. 30 zu der Mittheilung eines Auszuges von *Alonso Barba's* Nachricht von

1) Ueber das Anquicken der gold- und silberhaltigen Erze, Rohsteine, Schwarzkupfer und Hüttenspeise. Wien 1786.

der Art, die Silbererze mittelst des Quecksilbers aufzuarbeiten etc.: dass der Vitriol, welcher nach der Vertilgung des brennbaren Antheils des Schwefels zurückbleibe, zur Zerlegung des Kochsalzes und zur Entwickelung der Kochsalzsäure beinahe nothwendig und folglich der Anquickung nicht hinderlich sei. Er nimmt daher auch an, dass das Kochsalz dazu beitrage, die in den Erzen eingeschlossenen Gold- und Silbertheile metallisch frei und zur Amalgamation geschickter zu machen. — Bei dieser Annahme ist man bis zu Anfang dieses Jahrhunderts stehen geblieben; als aber *Lampadius* [1]) sich bei der Untersuchung gerösteter Beschickungen für die europäische Silbererz-Amalgamation überzeugte, dass man es in dergleichen Beschickungen fast lediglich mit „Hornsilber" zu thun habe, so ergab sich, dass es das Kochsalz war, welches die Umänderung des in den Erzen befindlichen Silbers in eine solche Verbindung umwandelte.

Vom Jahre 1810 an, als *H. Davy* dem Chlor seinen Namen gab, und mit Bestimmtheit nachwies, dass dasselbe ein einfacher Körper ist, der sich eben so leicht wie Salzsäure aus Kochsalz darstellen lässt, hat man auch angefangen, diejenigen Verbindungen, welche sich bei Röstungen mit Kochsalz bilden, und die man vorher als Verbindungen von Metalloxyden mit Salzsäure betrachtete, als Chlormetalle anzusehen.

Gehen wir nach diesen kurzen Vorbemerkungen zur Erzeugung von Chlorgas über, so ist bereits oben erwähnt worden, dass man bei einer chlorirenden Röstung von Erzen und Hüttenproducten einen Zuschlag von Chlornatrium (Kochsalz) anwende, und dieses durch die, aus leicht zersetzbaren schwefelsauren Metalloxyden bei erhöhter Temperatur sich ausscheidende, wasserfreie Schwefelsäure zerlege. Um letzteres bewirken zu können, sind zu 1 At. Na Cl 2 At. SO^3 erforderlich, weil das eine Atom Schwefelsäure $^1/_3$ seines Sauerstoffs an das Natrium abgiebt, dieses in Natron und sich selbst in schweflige Säure umändert. Während dies geschieht, verbindet sich das zweite Atom Schwefelsäure mit dem Natron, und das Chlor wird gleichzeitig mit der schwefligen Säure gasförmig frei. Da es aber bei einer

1) *Winkler*, die europäische Amalgamation der Silbererze und silberhaltigen Hüttenproducte. Freiberg, bei J. G. Engelhardt; zweite Auflage, 1848, S. 27 etc.

chlorirenden Röstung im Grossen nicht gut möglich ist, das Kochsalz durch wasserfreie Schwefelsäure allein zu zerlegen, weil das schwefelsaure Metalloxyd, dessen Säure zur Zerlegung dienen soll, nicht so in dem Erze oder Producte vertheilt werden kann, dass nicht auch Theile desselben mit Kochsalz in unmittelbare Berührung kommen könnten, und dadurch eine gegenseitige Zerlegung des schwefelsauren Metalloxydes und des Kochsalzes zu umgehen wäre: so wird auch nie die ganze Menge von Chlor, welche in dem zugesetzten Kochsalze enthalten ist, gasförmig frei, sondern es bleibt, je nachdem die Zerlegung desselben mehr durch wasserfreie Schwefelsäure oder durch gegenseitige Zersetzung mit dem betreffenden schwefelsauren Metalloxyde erfolgt, eine geringere oder grössere Menge von Chlor an dasjenige Metall gebunden zurück, dessen schwefelsaures Oxyd zur Zersetzung diente; und ist das neu gebildete Chlormetall sublimirbar, so zerstreuet es sich in Form von Dämpfen. Sehen wir indessen vor der Hand von einer gegenseitigen Zersetzung des Kochsalzes und des betreffenden schwefelsauren Metalloxydes ab, und nehmen an, beide Zuschläge könnten in dem zu röstenden Haufwerke so vertheilt werden, dass eine unmittelbare Berührung beider vermieden würde, so lässt sich durch Rechnung leicht finden, wie viel zur Zerlegung von 1 Gewichtstheil Kochsalz Gewichtstheile wasserfreie Schwefelsäure oder irgend eines leicht zersetzbaren schwefelsauren Metalloxydes erforderlich sind.

Die wasserfreie Schwefelsäure wird bei einer chlorirenden Röstung im Grossen am leichtesten und billigsten aus einfach schwefelsaurem Eisenoxyd, $Fe^2 O^3, SO^3$, bei mässiger Rothglühhitze erhalten, und zwar auf die Weise, dass, wenn es z. B. einem Erze an Schwefeleisen fehlt, man schwefelsaures Eisenoxydul, $Fe O, SO^3$, (Eisenvitriol in wasserfreiem Zustande) zusetzt, oder, wenn das zu röstende Erz oder Product schon eine hinreichende Menge von Schwefeleisen enthält, oder demselben solches zugesetzt werden kann, man dieses schwefelsaure Metalloxyd bei der Röstung selbst bildet (S. 133). Da aber das schwefelsaure Eisenoxydul bei einer etwas höheren Temperatur, als die ist, bei welcher es durch Röstung von Schwefeleisen entsteht, zuerst in 1 At. einfach schwefelsaures Eisenoxyd und 1 At. schweflige Säure zerfällt, indem sich das Eisenoxydul

auf Kosten der Schwefelsäure in Eisenoxyd umändert, wobei schweflige Säure gasförmig frei wird, so kann auch nur ein Theil, der an das Eisenoxydul gebundenen Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes als wirklich anwendbar angesehen werden, denn

2 (Fe O, SO^3)	zerfallen in	$Fe^2 O^3, SO^3 + SO^2$
1902 Theile		1502 Theile + 400 Theile
oder		oder
100 Theile		78,9 Theile + 21,1 Theile.

Sollen 100 Gewichtstheile von Kochsalz durch wasserfreie Schwefelsäure so zerlegt werden, dass alles Chlor gasförmig frei, und das Natrium in schwefelsaures Natron, Na O, SO^3, umgeändert wird, so sind folgende Gewichtsmengen von wasserfreier Schwefelsäure oder wasserfreien schwefelsauren Eisensalzen nöthig.

100 Na Cl bestehen aus 39,53 Na und 60,47 Cl; 39,53 Na bedürfen 13,64 Sauerstoff oder 68,2 SO^3 zur Umänderung in Na O, wobei zweimal so viel Sauerstoff an Schwefel gebunden gasförmig als SO^2 entweicht. 39,53 Na + 13,64 O bilden 53,17 Na O, welches ebenfalls 68,2 SO^3 zur Umänderung in Na O, SO^3 verlangt, so dass also im Ganzen $2 \times 68,2 = 136,4$ SO^3 erforderlich sind. Nimmt man an, dass das $Fe^2 O^3$, SO^3 aus 1001 $Fe^2 O^3$ und 501 SO^3 oder in 100 Theilen aus 66,64 Theilen $Fe^2 O^3$ und 33,36 Theilen SO^3 zusammengesetzt ist, so sind obige 136,4 Theile SO^3 in

$$501 : 1001 + 501 = 136,4 : x$$

$$x = \frac{1502 \times 136,4}{501} = 408,9 \text{ Theilen } Fe^2 O^3, SO^3$$

enthalten.

Da nun, wie oben angegeben, 100 Theile Fe O, SO^3 durch schwaches Glühen in 78,9 Theile $Fe^2 O^3$, SO^3 und 21,1 Theile SO^2 zerfallen, so ist zur Bildung der 408,9 Theile $Fe^2 O^3$, SO^3 folgende Gewichtsmenge Fe O, SO^3 nöthig:

$$78,9 : 100 = 408,9 : x$$

$$x = \frac{100 \times 408,9}{78,9} = 518,2.$$

Man würde also, um 100 Gewichtstheile Kochsalz durch wasserfreie Schwefelsäure zerlegen und das Chlor gasförmig

ausscheiden zu können, 518,2 Gewichtstheile Fe O, SO^3, oder völlig entwässerten Eisenvitriol nöthig haben, wofür man, da das gewöhnliche Kochsalz nie ganz rein ist, gerade 500 Theile, oder auf 1 Theil Kochsalz 5 Theile calcinirtem Eisenvitriol rechnen könnte.

In der Praxis betrachtet man dieses, der Theorie nach, sich herausstellende Verhältniss zwischen Kochsalz und calcinirtem Eisenvitriol aber nicht als maassgebend, weil, wenn z. B. einem zu röstenden Silbererze der Erfahrung gemäss 5 Procent Kochsalz zugeschlagen werden müssten, um alles im Erze vorhandene Silber in Chlorsilber umzuändern, man $5 \times 5 = 25$ Procent calcinirten Eisenvitriol — also eine sehr grosse Menge davon — nöthig haben würde; man wendet daher auch gerade umgekehrt öfters weit weniger Eisenvitriol als Kochsalz an, um den Röstprozess nicht zu sehr zu vertheuern. Wenn nun aber, trotzdem, dass bei einem geringen Zusatz von Eisenvitriol auch nur ein verhältnissmässig geringer Theil des im Kochsalze befindlichen Chlorgehaltes gasförmig ausgeschieden werden kann, der Zweck der chlorirenden Röstung dennoch erreicht wird, so geht daraus hervor, dass das Kochsalz selbst die Eigenschaft besitzen muss, unter gewissen Umständen chlorirend einzuwirken; was auch, wie weiter unten nachgewiesen werden soll, wirklich der Fall ist.

Enthält eine Erzbeschickung, die der Sicherheit wegen z. B. mit 10 Procent Kochsalz geröstet werden soll, selbst Schwefeleisen, oder hat man Gelegenheit silberhaltigen Schwefelkies zuzusetzen (silberleerer Kies vermehrt das Erzquantum und zieht den Silbergehalt herab), so muss der Erfahrung gemäss die Beschickung bei der Probe auf Rohstein, bei welcher sich eine dem Einfach-Schwefeleisen nahe stehende Verbindung ausscheidet (die jedoch, bei Anwendung von Borax und Reductionsmittel, etwas Schwefelnatrium enthält), zwischen 25 und 30 Procent Rohstein geben, damit bei der Röstung die zur Zersetzung des Kochsalzes nöthige Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd gebildet werden kann. Lassen sich die zu röstenden Erze, wenn sie sehr kiesig sind, bei der Beschickung auf den angegebenen Rohsteingehalt nicht herabstimmen, so muss eine entsprechende Quantität derselben, wozu die silberärmsten zu wählen sind, erst oxydirend vorgeröstet werden. Bietet sich

vielleicht die Gelegenheit dar, in Ermangelung des nöthigen Kiesgehaltes in der Erzbeschickung, silberhaltigen Rohstein anwenden zu können, so kann dieser nur in dem Falle als Stellvertreter reiner kiesiger Erze angesehen werden, wenn er möglichst frei von Blei und anderen für die chlorirende Röstung nachtheiligen Nebenbestandtheilen ist. Da der Rohstein, wie er im Grossen durch den Schmelzprozess erzeugt wird, in den meisten Fällen hauptsächlich aus $Fe^2 S$, $Fe S$ besteht, und also ärmer an Schwefel ist, als derjenige Rohstein, welchen man bei der Probe eines kiesigen Erzes auf Rohstein ausbringt, so ist demnach auch eine verhältnissmässig grössere Quantität davon anzuwenden.

Hat man es mit Erzen zu thun, die in Ermangelung der zur Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyd nöthigen Menge Schwefeleisens, neben dem erforderlichen Kochsalze, mit einem Zuschlage von calcinirtem Eisenvitriol geröstet werden müssen, so ist dabei zu berücksichtigen: ob das Erz vielleicht erdige Gemengtheile und zwar solche enthält, welche sich gegen die aus schwefelsaurem Eisenoxyd frei werdende Schwefelsäure als starke Basen verhalten, dieselbe daher leicht absorbiren und fester gebunden zurückhalten als das Eisenoxyd, sich auch durch Kochsalz direct nicht zerlegen lassen, wie dies namentlich mit der Kalkerde und der Talkerde der Fall ist, welche beide öfters an Kohlensäure gebunden in den Erzen vorkommen. In einem solchen Falle ist man genöthigt, die vorhandenen basischen Gemengtheile noch vor der Röstung in schwefelsaure Salze umzuändern, und dazu dem Erze vor seiner Vermengung mit Kochsalz und Eisenvitriol, die erforderliche Schwefelsäure in mit Wasser verdünntem Zustande beizufügen und das Ganze hierauf zu trocknen. Bei Erzen, welche zwar die zur Zerlegung des Kochsalzes hinreichende Menge von Schwefeleisen enthalten, aber z. B. reich an beigemengtem Kalkspath sind, ist ebenfalls darauf Bedacht zu nehmen, dass, während sich bei der Röstung der Kalkspath in Gyps verwandelt, es nicht an Schwefelsäure zur Zerlegung des Kochsalzes fehle.

Während bei der Röstung Chlor in Gasform durch Einwirkung von Schwefelsäure aus dem Kochsalze frei wird, durchstreicht es gemeinschaftlich mit der ebenfalls gasförmigen schwefligen Säure, die bei der oxydirenden Einwirkung der

wasserfreien Schwefelsäure auf das Natrium des Kochsalzes entsteht, das Röstgut und verursacht Veränderungen in demselben, auf die weiter unten speciell eingegangen werden soll.

Zuweilen wird bei einer chlorirenden Röstung auch indirect mehr oder weniger Chlor in Gasform frei; es geschieht dies vorzugsweise dann, wenn entweder gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf Oxyde des Mangans einwirkt, die mehr Sauerstoff enthalten, als das niedrigste Oxyd dieses Metalles — das Oxydul —, oder wenn Chlormetalle flüchtig werden, die bei Zutritt von Luft einen Theil ihres Chlorgehaltes abgeben. Das Speciellere hierüber kann erst später folgen.

B. Ueber die Erzeugung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bei Röstprozessen.

Was die Erzeugung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure betrifft, so entsteht diese bei einer chlorirenden Röstung von selbst und zwar unter folgenden Umständen:

1) Wenn die aus schwefelsaurem Eisenoxyd in wasserfreiem Zustande frei werdende Schwefelsäure Gelegenheit findet, Wasser aufzunehmen, noch ehe sie auf das Kochsalz zerlegend einwirkt. Tritt z. B. ein Theil der gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, zu deren Hauptbestandtheilen Wassergas gehört, mit atmosphärischer Luft, die stets auch etwas Wasser in Gasform enthält, in die Zwischenräume des locker liegenden Röstgutes, so absorbirt die aus dem Eisensalze frei werdende Schwefelsäure begierig die mit ihr in Berührung kommenden dampfförmigen Wassertheile, und es bildet sich eine geringe Menge wasserhaltiger Schwefelsäure, die neben der wasserfreien Schwefelsäure auf das Kochsalz direct so einwirkt, dass sich ein Theil des Natriums desselben auf Kosten des Wassers in Natron umändert, und dieses sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbindet, während das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers als Chlorwasserstoffsäure gasförmig frei wird; denn Na Cl und SO^3, HO zersetzen sich gegenseitig in Na O, SO^3 und H Cl.

2) Wenn mit dem, bei gewöhnlicher Rösthitze gasförmig frei werdenden, Chlor irgend eine Wasserstoff-Verbindung (Fluor-

wasserstoffsäure jedoch ausgenommen) in Berührung kommt. Das Chlor zersetzt dann, vermöge seiner Affinität zum Wasserstoff, die betreffende Verbindung so, dass Chlorwasserstoffsäure entsteht, während der mit dem Wasserstoff verbundene Körper frei wird. So wird z. B. Kohlenwasserstoffgas zerlegt in Chlorwasserstoffsäure und Kohlenstoff, welcher letzterer sich in fast unendlich fein zertheiltem Zustande ausscheidet, jedoch auf Kosten der hinzutretenden atmosphärischen Luft zu Kohlensäure verbrennt. Ebenso wird Wassergas (als Bestandtheil gasförmiger Verbrennungsproducte des Brennmaterials sowohl, als auch der atmosphärischen Luft) durch Chlorgas in Chlorwasserstoffsäure umgeändert, während der Sauerstoff frei wird. Ist in diesem Falle neben Chlor- und Wassergas noch ein Körper zugegen, der Affinität zum Sauerstoff des Wassers hat, z. B. schweflige Säure, gewisse Metalle etc., so erfolgt, unter Oxydation eines solchen Körpers, die Zersetzung des Wassers und die Bildung von Chlorwasserstoffsäure, neben der Bildung von Schwefelsäure oder gewisser Metalloxyde, sehr leicht. Es bildet sich daher auch

3) Chlorwasserstoffsäure in solchen Fällen, wenn Verbindungen des Chlors mit Metallen entstehen, die flüchtig sind, wie z. B. Chlorantimon, Chlorzink, Chlorblei, Chlorkupfer etc. Kommen dergleichen Chlormetalle in Dampfform mit Wassergas, wie sich solches in den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials und in der atmosphärischen Luft findet, in Berührung, so entsteht eine gegenseitige Zerlegung der Chlormetalle und des Wassers; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und das betreffende Chlormetall wird dabei entweder vollständig in Oxyd, oder in ein basisches Chlormetall, d. h. in eine Verbindung von Oxyd und Chlormetall, umgewandelt.

4) Kann noch Chlorwasserstoffsäure entstehen, wenn das zu röstende Erz viel freie Kieselerde als Quarz beigemengt enthält, indem Kochsalz in Berührung mit Kieselerde bei Rothglühhitze sehr leicht eine Zersetzung erleidet, wenn Wassergas hinzu kommt; es bildet sich in diesem Falle kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere gasförmig frei wird.

Die Umstände, unter welchen sich bei einer chlorirenden Röstung Chlorwasserstoffsäure bilden kann, sind also verschieden; doch werden dieselben aber immer nur dann eintreten, wenn

Wasser in Gas- oder Dampfform in diejenigen Zwischenräume gelangt, welche von den einzelnen Theilen des pulverförmigen Röstgutes gebildet werden.

C. Ueber die Erzeugung flüchtiger Chlormetalle bei Röstprozessen.

Wenn bei der Röstung irgend eines Erzes oder Hüttenproductes Chlorgas auf fein zertheilte regulinische Metalle, oder auf Schwefel- und Arsenmetalle einwirkt, oder wenn gasförmige Chlorwasserstoffsäure mit bereits gebildeten freien, oder schwefel-, arsen- und antimonsauren Metalloxyden in Berührung kommt, oder wenn Kochsalz mit Metalloxyden zusammentrifft, die an gewisse Säuren gebunden sind, so bilden sich, wie weiter unten speciell nachgewiesen werden soll, Chlormetalle von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften in Bezug ihres Verhaltens in höherer Temperatur. Mehrere derselben sind sublimirbar und daher flüchtig, während die übrigen sich nicht verflüchtigen. Einige geben leicht ihren ganzen Gehalt an Chlor bei höherer Temperatur wieder ab, andere dagegen geben nur einen Theil ab, und wieder andere verändern sich gar nicht. Einige der flüchtigen Chlormetalle erleiden leicht eine theilweise Zersetzung, wenn sie mit atmosphärischer Luft oder solchen Körpern in Berührung kommen, die geneigt sind, sich mit Chlor zu verbinden, während andere unverändert dampfförmig entweichen. Es kann demnach bei einer chlorirenden Röstung auch leicht der Fall eintreten, dass neben Chlorgas und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, gewisse Chlormetalle selbst mit thätig sind.

II. Von dem Verhalten des Chlorgases zu regulinischen Metallen, sowie zu Schwefel-, Schwefelarsen- und Arsen-Metallen bei einer chlorirenden Röstung.

Aus der Chemie ist bekannt, dass die meisten Metalle, mit denen es der Hüttenmann zu thun hat, sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Schwefel, geneigt sind, sich mit Chlor zu verbinden. Einige dieser Metalle verwandeln sich, wenn sie in fein zertheiltem Zustande in Chlorgas gebracht

werden, schon bei der Temperatur der Atmosphäre unter Feuererscheinung (Licht- und Wärmeentwickelung) in Chlormetalle; andere dagegen verbinden sich nur erst dann mit Chlor, wenn sie bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Von den auf diese Weise gebildeten Chlormetallen sind mehrere flüchtig, die zum Theil auch wieder die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit Wassergas oder Wasserdampf sich zu zersetzen, wovon schon oben bei der Bildung von Chlorwasserstoffsäure gesprochen wurde.

Auch auf den Schwefel wirkt das Chlorgas ein, sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur, und bildet Chlorschwefel, welcher leicht destillirbar und daher sehr flüchtig ist.

Ueberblickt man die Metalle, welche theils in regulinischem oder oxydirtem Zustande oder als Schwefelmetalle in Erzen und Hüttenproducten enthalten sein können, die z. B. einer Zugutemachung auf Silber durch Amalgamation oder durch Extraction mittelst Kochsalzauflösung unterworfen werden sollen, und daher chlorirend geröstet werden müssen, so sind es hauptsächlich folgende:

1) Eisen,	5) Zink,	9) Wismuth,	13) Arsen,
2) Mangan,	6) Kadmium,	10) Kupfer,	14) Antimon,
3) Kobalt,	7) Zinn,	11) Silber,	15) Wolfram,
4) Nickel,	8) Blei,	12) Gold,	16) Molybdän.

Von diesen Metallen können aber in den Erzen und Producten enthalten sein:

α) in gediegenem oder überhaupt metallischem Zustande:

Silber und Gold, letzteres stets silberhaltig; unter gewissen Umständen auch Kupfer in manchem Kupferstein (S. 210).

β) an Arsen gebunden:

Eisen, Kobalt, Nickel, Silber und Gold.

γ) an Antimon gebunden:

Nickel, Silber und Gold.

δ) an Schwefel gebunden:

Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Arsen, Antimon und Molybdän.

ε) in oxydirtem Zustande, als freie Oxyde und Säuren:

Eisen, Mangan, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer und Antimon.

ζ) in oxydirtem Zustande, als Basen an Säuren, oder als Säuren an Basen gebunden:

Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Kupfer und Silber als Oxyde an Säuren, und Arsen, Antimon und Wolfram als Säuren an Basen gebunden.

Mehrere der an Schwefel, sowie einige der an Arsen gebundenen Metalle kommen in den Erzen bisweilen für sich, öfterer aber in Verbindung mit anderen Schwefel- und resp. Arsen-Metallen vor, und bilden besondere Mineralien; ebenso verhält es sich mit den freien und den an Säuren gebundenen Metalloxyden. Die hier zu berücksichtigenden Hüttenproducte bestehen dagegen fast stets aus Gemischen verschiedener Schwefel- oder Arsen-Metalle, in welchen letzteren sich nicht selten geringe, ja zuweilen sogar merkliche Mengen von ersteren finden, und so umgekehrt.

Ist es bei Schwefelmetallen, die einen hohen Gehalt an Kupfer besitzen, oder bei Arsenmetallen, die reich an Kobalt oder Nickel sind, nothwendig, dass das betreffende Erz oder Product erst ohne Zusatz von Kochsalz — also blos oxydirend — geröstet werde, so hat man es dann hauptsächlich nur mit freien und schwefelsauren oder arsensauren und, nach Befinden, antimonsauren Metalloxyden zu thun.

Wirkt Chlorgas auf fein zertheilte Erze oder Hüttenproducte bei erhöhter Temperatur ein, so werden, wenn alle oben genannten Metalle vertreten sind, die eingemengten metallischen (gediegenen) Silbertheilchen sowohl, als auch die Arsen-, Antimon- und Schwefel-Metalle in Chlormetalle umgeändert, von denen mehrere flüchtig sind, während der Schwefel sich in Chlorschwefel verwandelt, der sofort dampfförmig entweicht; und diejenigen Metalle, welche an Sauerstoff gebunden sind, bleiben grösstentheils unverändert zurück. Gediegen Gold verwandelt sich bei Einwirkung von Chlorgas zwar ebenfalls leicht in Chlorgold, und zwar in Dreifach-Chlorgold, sobald die Temperatur sehr niedrig ist; allein, es giebt dasselbe noch unter der Glühhitze 2 At. Chlor ab und verwandelt sich in Einfach-Chlorgold,

welches bei noch stärkerem Erhitzen wieder in metallisches Gold übergeht. Man kann daher bei einer chlorirenden Röstung, selbst wenn dieselbe nur bei einer angehenden Rothglühhitze ausgeführt wird, auch nicht annehmen, dass das im Erze oder Producte enthaltene Gold nach der Röstung vollständig als Chlorgold vorhanden sei.

Was das Verhalten jedes einzelnen der oben genannten Metalle zu Chlorgas in erhöhter Temperatur betrifft, so ist dies zwar schon aus der Chemie bekannt; in Bezug auf das Verhalten derselben in Verbindung mit Arsen, Antimon oder Schwefel zu Chlorgas in einer Temperatur, wie solche bei einer chlorirenden Röstung angewendet wird, ist indessen doch Folgendes anzuführen:

1) Eisen (in Verbindung mit Arsen oder Schwefel) verwandelt sich, wenn eine solche Verbindung in einem grossen Haufwerke vertheilt ist, gewöhnlich in Einfach-Chloreisen (Eisenchlorür) Fe Cl, seltener sogleich in Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid) $Fe^2 Cl^3$. Kommt aber mit ersterem atmosphärische Luft in Berührung, so ändert sich $1/3$ seines Eisengehaltes durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd um, und es entsteht sublimirbares Anderthalb-Chloreisen, welches dampfförmig frei wird. Findet dieses Letztere Gelegenheit sich zu condensiren, so setzt es sich in metallglänzenden, eisenschwarzen, mit Regenbogenfarben spielenden Blättchen oder kleinen Tafeln an, die sich jedoch bei einer Temperatur von etwas über 100 ° Cels. wieder verflüchtigen lassen. Kommt es aber bei seiner Verflüchtigung mit heissen gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials, die Wassergas enthalten, oder mit atmosphärischer Luft, die ebenfalls wasserhaltig ist, in Berührung, so entsteht durch gegenseitige Zersetzung Eisenoxyd und gasförmige Chlorwasserstoffsäure.

2) Mangan (an Schwefel gebunden) verwandelt sich in Einfach-Chlormangan (Manganchlorür), Mn Cl, welches bei starker Rothglühhitze schmilzt, sich aber nicht verflüchtigt. Wirken Luft oder gasförmige Verbrennungsproducte des Brennmaterials darauf ein, die Wassergas enthalten, so zersetzt es sich allmälig in Manganoxyd-Oxydul und gasförmige Chlorwasserstoffsäure.

3) Kobalt (in Verbindung mit Arsen oder Schwefel) verwandelt sich in Chlorkobalt, Co Cl, welches, unter ununter-

brochenem Zutritt von Chlorgas, sublimirbar ist und sich in talkartig anzufühlenden Krystallflittern von blaugrüner Farbe condensirt. Da das Chlorkobalt selbst bei gewöhnlichem Luftzug nicht ganz feuerbeständig ist, so wird bei einer chlorirenden Röstung, wenn Chlorkobalt gebildet wird, stets auch ein Verlust an Kobalt durch Verflüchtigung stattfinden. Wirken feuchte atmosphärische Luft oder gasförmige Verbrennungsproducte auf Chlorkobalt ein, so wird es unter Bildung von Chlorwasserstoffgas in Kobaltoxyd-Oxydul umgeändert.

4) Nickel (in Verbindung mit Arsen, Antimon oder Schwefel) verwandelt sich in Chlornickel, Ni Cl, welches etwas schwerer wie Chlorkobalt, unter fortdauernder Einwirkung von Chlorgas sublimirbar ist, wobei es sich in zarten, talkartig anzufühlenden, goldgelben glänzenden Krystallschuppen condensirt. Auch bei Zutritt von Luft ist es ein wenig sublimirbar; doch wird es bei längerem gelinden Glühen unter Zutritt von feuchter atmosphärischer Luft oder gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials zersetzt und in ein graugrünes Pulver von Nickeloxydul verwandelt. Bei einer chlorirenden Röstung ist daher mit zu berücksichtigen, dass wenn Chlornickel gebildet wird, ein geringer Theil des Nickels durch Verflüchtigung verloren gehen kann.

5) Zink (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich in Chlorzink, Zn Cl, welches noch unter der Glühhitze schmelzbar und bei Rothglühhitze sublimirbar ist; wobei es sich in weissen Nadeln condensirt. Bei Zutritt von Gasarten, die Wassergas enthalten, findet während der Sublimation leicht eine theilweise Zersetzung des Chlorzinkes in Zinkoxyd und gasförmige Chlorwasserstoffsäure statt.

6) Kadmium (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich in Chlorkadmium, Cd Cl, welches leicht schmelzbar und bei einer noch niedrigeren Temperatur sublimirbar ist, als Chlorzink; das Sublimat des Chlorkadmiums erscheint in metallisch perlglänzenden, durchsichtigen glimmerartigen Blättchen. An der Luft verliert es seine Durchsichtigkeit und seinen Glanz und zerfällt zu einem weissen Pulver.

7) Zinn (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich in Zweifach-Chlorzinn, Sn Cl^2, welches sofort dampfförmig entweicht,

jedoch bei Zutritt von Luft zum Theil zersetzt wird, wobei ein Theil des Zinnes sich in Oxyd verwandelt.

8) Blei (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich sehr langsam in Chlorblei, Pb Cl, welches ziemlich leicht schmilzt, und von welchem ein Theil bei Rothglühhitze und Zutritt von Luft verdampft, während ein anderer Theil unter Abgabe von Chlor sich in Bleioxyd-Chlorblei (basisches Chlorblei), Pb Cl, Pb O, umändert, welches in der Glühhitze nicht flüchtig ist.

9) Wismuth (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich in Chlorwismuth, $Bi^2 Cl^3$, welches sehr leicht schmelzbar ist, und sich schon bei mässiger Hitze verflüchtigt, aber bei Zutritt von atmosphärischer Luft zum Theil in Wismuthoxyd-Chlorwismuth (basisches Chlorwismuth), $Bi^2 Cl^3$, $Bi^2 O^3$, und freies Chlor zerfällt; ist die Luft feucht, oder kommt das Chlorwismuth bei seiner Verflüchtigung mit gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials zusammen, die Wassergas enthalten, so zersetzt es sich in Wismuthoxyd-Chlorwismuth und gasförmige Chlorwasserstoffsäure.

10) Kupfer (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich theils in Halb-Chlorkupfer (Kupferchlorür), $Cu^2 Cl$, theils in Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid), Cu Cl, je nachdem das Chlor in geringerer oder grösserer Menge und bei schwacher oder stärkerer Hitze einwirkt. Beide Verbindungen sind noch unter der Rothglühhitze schmelzbar, und bei Zutritt von atmosphärischer Luft geneigt, sich in Dämpfen zu zerstreuen, die sich wieder so weit condensiren lassen, dass das Halb-Chlorkupfer sich als weisses, und das Einfach-Chlorkupfer sich als braungelbes bis braunes Pulver absetzt. Bei Glühhitze verwandelt sich das Einfach-Chlorkupfer leicht unter Entwickelung der Hälfte seines Chlorgehaltes in Halb-Chlorkupfer. Durch Einwirkung von Wassergas oder Wasserdampf findet eine gegenseitige Zerlegung statt: es bildet sich gasförmige Chlorwasserstoffsäure, während das Kupfer den Sauerstoff aufnimmt, und dabei das Halb-Chlorkupfer sich in Kupferoxydul und das Einfach-Chlorkupfer sich in Kupferoxyd umändert. Wirkt zugleich atmosphärische Luft mit ein, so ändert sich das Kupferoxydul auch leicht in Kupferoxyd um.

11) Silber (in gediegenem Zustande, sowie in Verbindung mit Schwefel) ändert sich langsam in Chlorsilber, Ag Cl, um.

Das Chlorsilber schmilzt bei 260° Cels. zu einer durchsichtigen, pommeranzengelben Flüssigkeit, es verflüchtigt sich zwar nur in hoher Temperatur, ohne eine Zersetzung zu erleiden, wird aber schon bei niedriger Temperatur durch andere leicht zu verflüchtigende Chlormetalle, wenn dieselben dampfförmig damit in Berührung kommen, zur Verflüchtigung disponirt, sodass bei einer chlorirenden Röstung unter gewissen Umständen ein nicht unbedeutender Verlust an Silber durch Verflüchtigung stattfinden kann.

12) Gold (in gediegenem Zustande, sowie an andere Metalle gebunden), wird nur in höchst fein zertheiltem und blos erwärmtem Zustande in Dreifach-Chlorgold, $Au\,Cl^3$, verwandelt, welches, wie bereits oben erwähnt, noch weit unter der Glühhitze 2 At. Chlor abgiebt, und sich in Einfach-Chlorgold, $Au\,Cl$, umändert, und dieses bei stärkerem Erhitzen in metallisches Gold übergeht; weshalb auch bei einer chlorirenden Röstung eines goldhaltigen Erzes oder Productes das sich vielleicht anfangs bildende Chlorgold wieder zersetzt wird. — Will man das in einem Erze befindliche Gold in Dreifach-Chlorgold umändern, und als solches durch Wasser extrahiren, so müssen erst alle andern metallischen Bestandtheile des Erzes vollständig oxydirt werden (S. 136); das fein zertheilte metallische Gold lässt sich dann sowohl durch frisch bereitetes, gesättigtes Chlorwasser (wie ich es zuerst zur Entgoldung der Reichensteiner Arsenikabbrände im Jahre 1848 vorgeschlagen hatte) als auch durch Einleiten reinen Chlorgases[1]) in das befeuchtete Erz, leicht in diese Chlorverbindung umändern, wie dies auch seit einigen Jahren im Grossen in Reichenstein durch den Gold-Hüttenbesitzer *Güttler* bewiesen worden ist. Sehr ausführliche Versuche über diesen Gegenstand sind vom Hüttenmeister *Lange*[2]) vorgenommen worden.

13) Arsen (in Verbindung mit andern Metallen oder mit Schwefel) verwandelt sich in höchst flüchtiges Dreifach-Chlorarsen, $As\,Cl^3$.

---

1) *Plattner's* Löthrohr-Probirkunst, dritte Auflage. Leipzig, bei Ambr. Barth, 1853, S. 571.

2) *Karsten's* Archiv, Bd. XXIV, S. 396 etc.; auch Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1852, S. 169 etc.

14) Antimon (in Verbindung mit andern Metallen oder mit Schwefel) verwandelt sich in Dreifach-Chlorantimon, $Sb\,Cl^3$, welches bei seiner bedeutenden Flüchtigkeit sich sofort dampfförmig entfernt.

15) Molybdän (in Verbindung mit Schwefel) verwandelt sich in Zweifach-Chlormolybdän, $Mo\,Cl^2$, welches als dunkelrother Dampf aufsteigt.

III. Von dem Verhalten der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure zu regulinischen Metallen, sowie zu Schwefel- und Arsen-Metallen, als auch zu freien, schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden bei einer chlorirenden Röstung.

Obgleich Chlorsilber durch Wasserstoffgas, wenn solches in überwiegender Menge auf schmelzendes Chlorsilber einwirkt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zu metallischem Silber reducirt wird, so wirkt aber auch umgekehrt gasförmige Chlorwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur auf metallisches Silber ein; es verbindet sich in diesem Falle das Chlor mit dem Silber zu Chlorsilber und der Wasserstoff wird frei. Aehnlich verhält es sich mit den Schwefel- und Arsen-Metallen, von denen die meisten so zersetzt werden, dass sich Chlormetalle bilden, während der Schwefel mit dem Wasserstoff als Schwefelwasserstoffgas und das Arsen mit dem Wasserstoff als Arsenwasserstoffgas frei wird, beide Gasarten aber bei Zutritt von atmosphärischer Luft wieder eine Zerlegung erleiden, indem der Schwefel des Schwefelwasserstoffgases zu schwefliger Säure und das Arsen des Arsenwasserstoffgases zu arseniger Säure verbrennt.

Wenn nun auch bei einer chlorirenden Röstung eine Umänderung vorhandener Schwefel- und Arsen-Metalle durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle weniger vorkommen kann, weil die Erze oder Producte in der Regel erst oxydirend geröstet werden, und das dem Erze vielleicht sogleich anfangs beigemengte Kochsalz eher keine Zerlegung erleidet, bis erst schwefelsaure Metalloxyde gebildet worden sind, so ist aber ihre Einwirkung auf metallisches Silber und auf schwefelsaures, arsensaures und antimonsaures Silberoxyd insofern von Wichtig-

keit, als metallisch eingemengtem, oder sich aus Schwefelsilber metallisch ausgeschiedenem Silber möglichst viel Gelegenheit zur Umänderung in Chlorsilber dargeboten werden muss, und die genannten Silberoxydsalze sich schon gebildet haben können, noch ehe Chlorgas aus dem Kochsalze ausgeschieden wird. Was die Umänderung des schwefelsauren, des arsensauren und des antimonsauren Silberoxydes durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber betrifft, so verwandelt sich

$Ag\,O, SO^3$ durch $4\,H\,Cl$ in $Ag\,Cl + S\,Cl + 4\,HO + 2\,Cl$,

ferner:

$3\,Ag\,O, As\,O^5$ durch $8\,H\,Cl$ in $3\,Ag\,Cl + As\,Cl^3 + 8\,HO + 2\,Cl$,

sowie:

$Ag\,O, Sb\,O^5$ durch $6\,H\,Cl$ in $Ag\,Cl + Sb\,Cl^3 + 6\,HO + 2\,Cl$,

wobei jedoch die 2 At. Chlor, welche in allen drei Fällen ins Freie kommen, durch das sich gleichzeitig bildende Wassergas mehr oder weniger vollständig unter Abscheidung von 2 At. Sauerstoff, wieder in Chlorwasserstoffsäure umgeändert werden.

Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure wirkt bei einer chlorirenden Röstung aber auch auf freie Metalloxyde, sowie auf noch andere Metalloxydsalze, ausser den bereits genannten, energisch ein, und ändert manche derselben in Chlormetalle um, die mehr oder weniger flüchtig sind; sie wirkt namentlich auf die freien und resp. schwefel- und arsensauren Metalloxyde des Mangans, Kobalts, Nickels, Zinkes, Bleies, Wismuthes und Kupfers ein, welche während der Röstung des Erzes oder Productes zuweilen in merklicher Menge gebildet werden. Metalloxyde mit 1 At. Sauerstoff, die sich durch blosse Hitze verändern, zersetzen sich dabei in Chlormetalle und Wassergas z. B. $Zn\,O$ und $H\,Cl$ in $Zn\,Cl + H\,O$ oder $Cu^2\,O$ und $H\,Cl$ in $Cu^2\,Cl + H\,O$. Ist in einem Erze Manganoxyd oder Manganoxydul vorhanden, so dass in beiden Fällen bei Zutritt von atmosphärischer Luft in der Glühhitze Manganoxyd-Oxydul entsteht, so wird, wenn dasselbe nicht in schwefelsaures Manganoxydul übergeht, während sich die zur Abscheidung des Sauerstoffs dieser Verbindung nöthige Menge von Wasserstoff aus der Chlorwasserstoffsäure vom Chlor trennt und das Mangan sich an Chlor bindet, Chlor gasförmig frei; denn $Mn\,O, Mn^2\,O^3$ bedürfen zur Zersetzung $4\,H\,Cl$, und es entstehen $3\,Mn\,Cl + 4\,H\,O + Cl$, von

welchen Zersetzungsproducten letzteres jedoch zum Theil durch das sich bildende Wassergas, unter Abscheidung von Sauerstoff, wieder in Chlorwasserstoffsäure umgeändert wird. Die Zersetzung der hier weiter in Betracht kommenden verschiedenen Metalloxydsalze durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure erfolgt auf dieselbe Weise, wie es oben bei den Silberoxydsalzen angegeben worden ist.

IV. Von dem Verhalten des Chlornatriums (Kochsalzes) und anderer sublimirbarer Chlormetalle zu regulinischen Metallen, zu Schwefel- und Arsen-Metallen, sowie zu freien, schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden bei einer chlorirenden Röstung.

Wenn die Röstung irgend eines Erzes oder Hüttenproductes unter Einwirkung von Chlorgas und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bei zweckentsprechender Hitze bereits soweit vorgeschritten ist, dass Chlormetalle in merklicher Menge gebildet und zum Theil flüchtig werden, so geschieht es dann auch, dass die im Röstgute noch unverändert vorhandenen Theile des zugesetzten Kochsalzes (da dasselbe geneigt ist, schon bei schwacher Rothglühhitze unter Zutritt von atmosphärischer Luft sich allmälig in Dampf zu verwandeln), als auch manche sublimirbaren Chlormetalle, während sie nach ihrer Bildung flüchtig werden, zur Bildung neuer Mengen von Chlormetallen wesentlich mit beitragen, weil die Dämpfe des Kochsalzes sowohl, als die der flüchtigen Chlormetalle, wenn sie mit noch unzersetzt vorhandenen Schwefel- und Arsen-Metallen, oder mit schon gebildeten freien, oder schwefelsauren, arsensauren oder antimonsauren Metalloxyden in Berührung kommen, Chlor an dieselben abgeben. Durch Versuche im Kleinen kann man sich überzeugen, dass wenn man dergleichen Chlormetalle mit verschiedenen Schwefel- und Arsen-Metallen sowohl, als mit schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden mengt, hierauf die Gemenge in offnen, hinreichend weiten Glasröhren über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen erhitzt, und dabei über jedes dieser Gemenge einen ganz schwachen Luftstrom führt,

einige der an Schwefel oder Arsen gebundenen Metalle, sowie mehrere der an die genannten Säuren gebundenen Metalloxyde, in Chlormetalle umgeändert werden; diese Umänderung geschieht, wenn man z. B. Kochsalz anwendet, um so schneller und vollständiger, je mehr die Substanz Geneigtheit besitzt, mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge von Kochsalz bei mässiger Rothglühhitze zusammen zu schmelzen, d. h. je näher sie mit dem Kochsalze in Berührung kommt.

Die bei einer chlorirenden Röstung in dieser Hinsicht in Berücksichtigung zu ziehenden Chlormetalle sind ausser dem Chlornatrium (Kochsalz), hauptsächlich Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid), und Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid); bei einem merklichen Gehalt an Kobalt, Nickel, Zink, Blei oder Wismuth, sind auch Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, Chlorblei und Chlorwismuth zu berücksichtigen, welche Chlormetalle sämmtlich geneigt sind, Chlor abzugeben, wenn sie mit einem Schwefel- oder Arsen-Metalle und zugleich mit atmosphärischer Luft oder mit einem Metalloxydsalze in Berührung kommen, dessen Metall eine nähere Verwandtschaft zum Chlor besitzt, als das bereits damit verbundene.

A. Verhalten des Chlornatriums (Kochsalzes) zu regulinischen Metallen, zu Schwefel- und Arsen-Metallen, sowie zu freien, schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden bei Rösthitze und Zutritt von atmosphärischer Luft.

Versuche im Kleinen, nachdem in Vorstehendem angedeuteten Verfahren, führten zu folgenden Resultaten.

1) Metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande mit Kochsalz in Berührung geglühet, verwandelt sich, wie schon *Winkler* [1]) durch mehrfache Versuche sich überzeugt hat, zum Theil in Chlorsilber. Die Bildung des Chlorsilbers erfolgt wahrscheinlich hier auf die Weise, dass, während Silber und Kochsalz in Berührung bis zum Glühen erhitzt werden, das

1) Nach seinem bereits S. 261 citirten Werke.

Kochsalz durch das Silber in dem Maasse zersetzt wird, als das Natrium sich gleichzeitig auf Kosten der zutretenden atmosphärischen Luft (die bei Gegenwart von gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials ziemlich viel Kohlensäure enthält) oxydirt und in kohlensaures Natron umändert. Behandelt man die geglühte Masse mit wenig Wasser, so reagirt die Auflösung stark alkalisch, und verdünnt man letztere hierauf mit viel Wasser, so findet eine Ausfällung von Chlorsilber statt.

2) Schwefelmetalle ändern sich, wenn sie mit Kochsalz gemengt, und bei Zutritt von atmosphärischer Luft geglüht werden, mehr oder weniger vollständig in Chlormetalle um. Diese Umänderung geschieht aber nicht direct, sondern auf die Weise, dass anfangs auf dem Wege der Oxydation schweflige Säure gebildet wird, die durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft sich in Schwefelsäure verwandelt, diese auf das Natrium des Kochsalzes einwirkt, wodurch Chlor frei wird, und dieses erst in den noch unveränderten Schwefelmetalltheilen eine Bildung von Chlormetallen veranlasst.

3) Arsenmetalle erleiden durch Kochsalz direct keine Veränderung; sie oxydiren sich auf Kosten der atmosphärischen Luft und verwandeln sich unter Entwickelung von arseniger Säure in basisch arsensaure Metalloxyde, von denen sich nur eine sehr geringe Menge mit Kochsalz — wahrscheinlich blos an den Berührungsstellen — gegenseitig zerlegt.

4) Freie Metalloxyde werden, mit Ausnahme des Silberoxydes, durch Kochsalz entweder nur zum Theil oder auch gar nicht verändert. Das Silberoxyd, welches seinen Sauerstoff leicht abgiebt, verwandelt sich in Folge der nahen Verwandtschaft des Silbers zum Chlor, sobald es nicht an Kochsalz fehlt, vollständig in Chlorsilber. Kupferoxyd (welches z. B. beim Todtrösten des Kupfersteins in grosser Menge gebildet wird) erleidet durch Glühen mit Kochsalz bei gehörigem Luftzutritt eine theilweise Veränderung: es oxydirt sich das, in den mit dem Kupferoxyde in unmittelbarer Berührung befindlichen Kochsalztheilen enthaltene Natrium auf Kosten des Kupferoxydes zu Natron, welches sofort aus der zuströmenden atmosphärischen Luft Kohlensäure aufnimmt und sich als kohlensaures Natron mit denjenigen unverändert gebliebenen Kupferoxydtheilen ver-

bindet, mit welchen es in naher Berührung ist, während das Chlor an das frei werdende Kupfer übergeht; man erhält daher auch bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser eine schwache Auflösung von Einfach-Chlorkupfer, die nicht, wie man vermuthen könnte, alkalisch reagirt.

Bleioxyd mit Kochsalz geglüht, erleidet ebenfalls, wie Kupferoxyd, eine theilweise Veränderung. Das sich bildende Chlorblei vereinigt sich aber mit einem Theile des unverändert gebliebenen Bleioxydes zu Bleioxyd-Chlorblei (basischem Chlorblei), welches in Wasser unauflöslich ist; das frei werdende Natron nimmt aus der zuströmenden atmosphärischen Luft Kohlensäure auf und verursacht in der Auflösung, die man bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser erhält, eine alkalische Reaction.

Zinkoxyd mit Kochsalz geglüht, erleidet keine Veränderung.

5) Einfach schwefelsaures Eisenoxyd, wie es beim Glühen schwefelsauren Eisenoxyduls (entwässerten Eisenvitriols) entsteht, schmilzt mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge von Kochsalz zu einer dunkelbraunen Masse, und zwar unter Sublimation von Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid) und Ausscheidung freien Eisenoxydes; denn

$$3\,Na\,Cl + 3\,(Fe^2\,O^3,\ S\,O^3)$$

verwandeln sich in

$$3\,(Na\,O,\ S\,O^3) + Fe^2\,Cl^3 + 2\,Fe^2\,O^3.$$

6) Schwefelsaures Manganoxydul schmilzt mit Kochsalz, während eine gegenseitige Zersetzung erfolgt, zur klaren farblosen Flüssigkeit, die bei längerem Glühen unter Entwickelung von Chlor etwas Manganoxyd-Oxydul ausscheidet. Die gegenseitige Zersetzung erfolgt so, dass

$Na\,Cl$ und $Mn\,O,\ S\,O^3$ sich in $Na\,O,\ S\,O^3$ und $Mn\,Cl$ verwandeln.

7) Schwefelsaures Kobaltoxydul und schwefelsaures Nickeloxydul schmelzen mit Kochsalz sehr unvollkommen, zerlegen sich indessen an den Berührungsstellen gegenseitig in schwefelsaures Natron und Chlorkobalt und resp. Chlornickel; die sich bildenden Chlormetalle, von denen eine geringe Menge flüchtig wird und sublimirt, ändern sich aber bei fortdauernder Glühhitze unter Zutritt feuchter Luft nach und nach unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas in Oxyde um.

8) Schwefelsaures Zinkoxyd schmilzt mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von Kochsalz schon bei eintretender dunkler Rothglühhitze zur klaren Flüssigkeit und giebt, während eine gegenseitige Zersetzung erfolgt, Dämpfe von Chlorzink, die sich bei Zutritt von atmosphärischer Luft unter Abscheidung von Chlor und Chlorwasserstoff zum Theil in Zinkoxyd verwandeln.

9) Schwefelsaures Bleioxyd schmilzt mit Kochsalz ebenfalls schon bei dunkler Rothglühhitze zur klaren Flüssigkeit und entwickelt, während eine gegenseitige Zersetzung stattfindet, Dämpfe von Chlorblei, die bei zunehmender Hitze sich vermehren und um so bedeutender sind, je stärker der Luftzug ist. Das flüchtig werdende Chlorblei giebt aber, in Berührung mit atmosphärischer Luft, einen Theil seines Chlorgehaltes wieder ab und verwandelt sich in Bleioxyd-Chlorblei (basisches Chlorblei), welches nicht sublimirbar ist.

10) Schwefelsaures Kupferoxyd schmilzt mit der zur Zersetzung nöthigen Menge Kochsalzes bei dunkler Rothglühhitze zu einer fast undurchsichtigen Masse, die unter der Abkühlung braun wird. Während des Zusammenschmelzens entsteht durch gegenseitige Zersetzung schwefelsaures Natron und Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid); letzteres wird bei Zutritt von atmosphärischer Luft nach und nach dampfförmig frei, jedoch schon bei schwacher Rothglühhitze, unter Entwickelung von Chlorgas, grösstentheils in Halb-Chlorkupfer (Kupferchlorür) umgeändert, welches sich etwas weniger flüchtig zeigt, als der unverändert gebliebene Theil des Einfach-Chlorkupfers.

11) Schwefelsaures Silberoxyd schmilzt mit Kochsalz zu einer klaren, schwach gelbgefärbten Flüssigkeit, die unter der Abkühlung zu einer weissen undurchsichtigen Masse erstarrt, welche aus schwefelsaurem Natron und Chlorsilber besteht.

12) Neuntel arsensaures Kobalt- und Nickeloxydul, welche basischen Salze beim Rösten von Arsenkobalt und Arsennickel entstehen (S. 156), erleiden durch Kochsalz an den Berührungsstellen bei Rothglühhitze eine Zerlegung: es bilden sich geringe Mengen von Chlorkobalt und Chlornickel, die mittelst Wasser ausgezogen werden können; auch lässt sich in der wässerigen Auflösung eine entsprechende Menge von Arsensäure auffinden.

13) Arsensaures Silberoxyd schmilzt mit Kochsalz zu einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit, die unter der Abkühlung zu einer weissen undurchsichtigen Masse erstarrt, welche aus arsensaurem Natron und Chlorsilber besteht.

14) Antimonsaures Silberoxyd sintert mit Kochsalz zu einer weissen Masse zusammen, in welcher das Silber als Chlorsilber vorhanden ist.

15) Eine Verbindung von antimoniger Säure (Antimonoxyd) mit Antimonsäure giebt, mit Kochsalz bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, zwar Dämpfe von Chlorantimon, jedoch selbst bei starkem Zutritt von atmosphärischer Luft in nicht sehr bedeutender Menge.

Zum Schluss vorstehender Versuche ist noch im Allgemeinen zu bemerken, dass, wenn irgend eine der genannten Substanzen mit Kochsalz bei Luftzutritt geglüht wird, jedesmal eine geringe Menge des zugesetzten Kochsalzes verdampft, und dass die dampfförmig fortgehende Menge um so grösser ist, je lockerer sich die Substanz mit dem beigemengten Kochsalz hält, d. h. je weniger dieselbe geneigt ist, mit dem Kochsalze zusammen zu schmelzen.

B. Verhalten der, bei einer chlorirenden Röstung sich bildenden, sublimirbaren Chlormetalle zu regulinischen Metallen, zu Schwefel- und Arsen-Metallen, sowie zu freien, schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden bei schon vorhandener Rösthitze und Zutritt von atmosphärischer Luft.

Von den S. 278 genannten sublimirbaren Chlormetallen, als Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid), Chlorzink, Chlorblei, Chlorwismuth, sowie Halb- und Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorür und Kupferchlorid), geben das Anderthalb-Chloreisen und das Einfach-Chlorkupfer, während sie flüchtig werden, an metallisches Silber sowohl, als auch an Schwefel- und Arsen-Metalle einen Theil ihres Chlorgehaltes ab, und verwandeln sich in Einfach-Chloreisen und resp. Halb-Chlorkupfer. Auf freie Metalloxyde wirken sie weniger ein; dagegen bewirken sie, sowie auch die anderen genannten

sublimirbaren Chlormetalle, eine Zerlegung schwefelsaurer, arsensaurer und antimonsaurer Metalloxyde, deren Basen solchen Metallen angehören, die nicht allein eine nähere Verwandtschaft mit dem Chlor haben, als dasjenige, welches bereits an Chlor gebunden ist, sondern auch feuerbeständigere Chlormetalle bilden: dahin gehören vorzugsweise die Verbindungen des Silberoxydes mit Schwefelsäure, Arsensäure und Antimonsäure; von welchen das Silberoxyd in Chlorsilber umgeändert wird, während das Chlormetall in resp. schwefelsaures oder antimonsaures oder nach Befinden in freies Oxyd übergeht.

V. Beispiele über den chemischen Vorgang bei einer chlorirenden Röstung.

Obgleich der Hauptzweck einer chlorirenden Röstung gewöhnlich der ist: das in gewissen Erzen und Hüttenproducten befindliche Silber in Chlorsilber zu verwandeln, um es entweder durch Extraction auf nassem Wege oder mittelst Quecksilber durch Amalgamation von den übrigen Bestandtheilen trennen und durch weitere Bearbeitung rein darstellen zu können, sobald man sich aus verschiedenen Gründen veranlasst fühlt, die eine oder die andere dieser Entsilberungsmethoden dem Schmelzprozesse vorzuziehen; so ist doch in gewissen Fällen der Zweck einer solchen Röstung nebenbei auch noch auf eine möglichst vollständige Entfernung gewisser, für das Silberausbringen schädlicher Metalle gerichtet, die sich als Chlormetalle leicht verflüchtigen lassen, wie namentlich Arsen und Antimon. Das Verfahren bei einer chlorirenden Röstung ist aber nach der chemischen Beschaffenheit des Erzes oder Productes verschieden: man röstet entweder die Substanz in fein zertheiltem Zustande zuerst für sich in einem Flammofen bis zu einem gewissen Grade oxydirend, und setzt erst hierauf Kochsalz und nach Befinden auch entwässerten Eisenvitriol zu, oder man beschickt das rohe oder nur theilweise abgeröstete Erz (S. 264) sogleich mit der zur Chlorbildung erforderlichen Menge von Kochsalz. Wird das chlorirend zu röstende Erz oder Product zuerst für sich blos oxydirend geröstet, so geschieht dies aus folgenden Gründen:

1) um einen grossen Theil derjenigen Bestandtheile zu verflüchtigen, welche sich leicht mit Chlor verbinden und daher einen zu bedeutenden Zuschlag von Kochsalz beanspruchen würden, und

2) um gewisse Metalle, die man nach Abscheidung des Silbers ebenfalls auszubringen beabsichtigt, z. B. Kupfer, soweit als möglich in freie Oxyde oder, wie Kobalt und Nickel, wenn dieselben an Arsen gebunden sind, in basisch arsensaure Metalloxyde umzuändern, damit sie nicht in zu merklicher Menge in Chlormetalle verwandelt und als solche zum Theil verflüchtigt werden. Beschickt man das rohe oder nur theilweise oxydirend geröstete Silbererz sogleich mit Kochsalz, so geschieht dies entweder, wenn das Erz möglichst frei von anderen und zwar solchen Metallen ist, die auf hüttenmännischem Wege ebenfalls mit Vortheil auszubringen sind, oder wenn dasselbe, bei möglichster Reinheit von dergleichen Metallen, so viel Schwefeleisen enthält, als nöthig ist, um aus demselben sogleich in der ersten Zeit der Röstung eine zur Zerlegung des beigemengten Kochsalzes hinreichende Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd erzeugen zu können. Stets muss man aber darauf bedacht sein, bedeutend grössere Mengen von Chlor, Chlorwasserstoffsäure und, nach Befinden, flüchtigen Chlormetallen dem im Erze oder Producte zuweilen in verschiedenem Zustande ausserordentlich fein vertheilten Silber zuzuführen, als überhaupt zur Umänderung desselben in Chlorsilber nöthig sind, damit auch wirklich alles Silber, es mag dasselbe in einem Zustande vorhanden sein in welchem es wolle, vollständig in Chlorsilber umgewandelt werden kann. Das Speciellere wird sich aus nachstehenden Beispielen ergeben.

A. Röstung eines silberhaltigen Kupfersteins mit einem Zuschlag von Kochsalz, behufs einer Bildung von Chlorsilber zur Extraction mittelst Kochsalzauflösung.

Soll ein silberhaltiger Kupferstein durch die *Augustin'sche* Extractionsmethode entsilbert werden, so ist derselbe durch Pochen unter Pochstempeln, Sieben und Mahlen möglichst fein zu zertheilen, und hierauf zuerst oxydirend und dann chlorirend so zu rösten, dass alles Silber als Chlorsilber durch eine

concentrirte Auflösung von Kochsalz ausgezogen werden kann. [1]) Besteht der Kupferstein nur aus einer Verbindung von Halb-Schwefelkupfer und Schwefeleisen in solchen Verhältnissen, wie sie S. 139 u. 206 näher bezeichnet worden sind, so lässt sich ein in demselben vorhandener Gehalt an Silber, da dieses Metall ebenfalls an Schwefel gebunden ist, durch die *Augustin*'sche Extractionsmethode ohne alle Schwierigkeiten bei der technischen Ausführung und ohne auffälligen Verlust an Silber gewinnen; in pecuniärer Hinsicht ist es jedoch immer vortheilhafter, den Kupferstein nicht zu arm an Kupfer der Extraction zu unterwerfen, sondern denselben erst, soweit es seine chemische Beschaffenheit verlangt, mit 2, 3 bis 4 Feuern in Stadeln zuzubrennen und hierauf durch ein Concentrationsschmelzen (auch „Spuren" genannt), am besten in einem Flammofen, unter Anwendung kieselerdereicher Zuschläge, z. B. kupferhaltiger Schlacken, quarziger Kupfererze oder Quarz, zur Verschlackung des oxydirten Eisens und anderer verschlackbarer Nebenbestandtheile, bis zu 60 oder 70 Procent Kupfergehalt anzureichern, und den Stein in gusseiserne, mit Thon ausgestrichene Pfannen von kleinen Dimensionen abzustechen, damit er schnell erkaltet und möglichst wenig metallische Kupfertheile (S. 210) ausscheidet. Ist der Kupferstein dagegen sehr unrein, d. h. enthält er, neben Halb-Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelsilber, noch andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefelblei, Schwefelzink und Schwefelantimon, und lässt er sich von diesen Nebenbestandtheilen durch ein Concentrationsschmelzen nicht hinreichend befreien, so stellen sich der Anwendung der in Rede stehenden Entsilberungsmethode nicht unbedeutende Schwierigkeiten entgegen, die wir bei der theoretischen Betrachtung des, der Extraction vorangehenden, Röstprozesses nebenbei mit kennen lernen werden.

Die Röstung eines mit Kochsalzauflösung extrahirend zu behandelnden silberhaltigen Kupfersteins zerfällt:

1) in ein oxydirendes Rösten, und zwar
   a) in ein Vorrösten und
   b) in ein Todtrösten,

---

1) *Grützner*, die *Augustin*'sche Silberextraction in ihrer Anwendung auf Hüttenproducte u. Erze. Braunschweig, Frdr. Vieweg u. Sohn, 1851.

2) in ein chlorirendes Rösten oder sogenanntes Gutrösten.

Was zunächst das oxydirende Vorrösten des Kupfersteins und die dabei stattfindenden Veränderungen der einzelnen Bestandtheile dieses Hüttenproductes anlangt, so ist darüber S. 140 bereits das Nähere soweit mitgetheilt worden, dass es hier blos noch einiger Bemerkungen bedarf. Das Vorrösten des höchst fein zertheilten Kupfers unternimmt man in der Regel in einem Doppel-Röstofen (S. 18 Fig. 3), und zwar zuerst auf dem oberen Heerde in 3 bis 4 Centner starken Posten, bei einer so niedrigen Temperatur, die gerade noch hinreicht, um die Affinität der Schwefelmetalle zum Sauerstoff der zuströmenden atmosphärischen Luft rege zu machen. Da sich im Anfange in Folge vorhandener Feuchtigkeit leicht Klümper bilden, so müssen diese durch behutsames Durchrühren und Zerklopfen mit einem langgestielten eisernen Hammer, S. 37 Fig. 7, II. oder einer eisernen Stange zerstört werden. Während der Oxydation oder des sogenannten „Abschwefelns“ muss der schwach rothglühende Kupferstein stets in seiner Lage verändert, d. h. durchgekrählt und gewendet werden, damit alle Theile der ganzen Röstpost die nöthige Veränderung erleiden; auch muss darauf gesehen werden, dass die zur Oxydation erforderliche atmosphärische Luft in hinreichender Menge zutrete. Da aber das Vorrösten auf dem oberen Heerde des Doppelofens nicht zu vollenden ist, weil daselbst die anzuwendende Temperatur nicht hervorgebracht werden kann, so lässt man die Röstpost nach Verlauf von circa 5 Stunden auf den unteren Heerd herab, und behandelt sie unter fortwährendem Krählen und öfterem Wenden bei mässiger Rothglühhitze so lange (etwa 2 Stunden) bis die Oxydation oder die eigentliche Vorröstung beendigt ist, und beginnt hierauf mit dem Todtrösten, d. h. man setzt die Röstung noch 2 bis 3 Stunden lang, oder überhaupt noch so lange bei verstärkter Rothglühhitze fort, bis die bei der Oxydation entstandenen schwefelsauren Metalloxyde so weit von ihrem Gehalt an Schwefelsäure durch Verflüchtigung befreit worden sind, dass ausgehobene Proben mit Wasser behandelt (S. 141), kaum noch eine bemerkbare blaue Auflösung geben, und in derselben ein Körnchen Kochsalz einen käsigen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt.

Ist das Vor- und Todtrösten erfolgt, so beginnt das chlorirende oder Gut-Rösten mit einem Zusatz von 1 bis 5 Procent Kochsalz, je nachdem der Kupferstein rein oder unrein ist. Das Gut-Rösten erfolgt entweder sogleich während die Röstpost noch heiss ist oder, wenn sich Röstgröbe gebildet hat, später nachdem dieselbe auf einer Siebmaschine von dem feinen Mehle getrennt, gemahlen und todtgeröstet ist.

Geschieht das Gutrösten unmittelbar nach dem Todtrösten, so zieht man entweder die Hälfte der Röstpost aus dem Ofen, vermengt dieselbe auf einer gusseisernen Platte mit der für die ganze Post erforderlichen Quantität von Kochsalz, giebt das Gemenge wieder in den Ofen zurück und mengt es mit der anderen Hälfte der Post gehörig durch, oder man mengt 2 Centner des in einem anderen Ofen todtgerösteten Mehles nach dem Erkalten mit so viel Kochsalz, dass, wenn dieses Gemenge (Kühlmehl genannt) zu der im Ofen vorhandenen, eben erst todtgerösteten Post kommt und in dieselbe eingerührt wird, die zum Gutrösten bestimmte Quantität von Kochsalz vorhanden ist. Während des Gutröstens, welches bei reinem Kupferstein in circa $^1/_2$ Stunde unter fleissigem Krählen beendigt ist, darf nur ganz dunkle Rothglühhitze angewendet werden.

Musste das todtgeröstete Kupfersteinmehl wegen vorhandener Röstgröbe vor dem Gutrösten aus dem Ofen gezogen, die Gröbe abgesiebt, gemahlen und ebenfalls todtgeröstet werden, so vermengt man das feine Mehl vor dem Gutrösten in der Regel erst dann mit Kochsalz, nachdem es im Ofen angeglüht worden ist; um aber das Kochsalz schnell und möglichst gleichmässig mit dem glühenden Mehle vermengen zu können, so wendet man auch hier ein sorgfältig hergestelltes Gemenge von todtgeröstetem, erkaltetem Mehle und Kochsalz an.

Der chemische Vorgang bei der chlorirenden Röstung ist folgender: Das todtgeröstete Kupfersteinmehl besteht, wenn alle Bedingungen erfüllt worden sind, unter welchen eine vollständige Oxydation stattfindet (S. 140), der Hauptsache nach aus freiem Kupfer- und Eisen-Oxyd, und enthält, sobald der Kupferstein frei von fremdartigen Nebenbestandtheilen war, nur sehr geringe Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd und vielleicht noch Spuren von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Das Silber ist grösstentheils als schwefelsaures Silberoxyd und

nur zum geringen Theil als metallisches Silber darin enthalten. Wird nun Kochsalz hinzugesetzt und dieses möglichst gut untergemengt, so wirkt dieses, während ein Theil desselben in Folge seiner Vertheilung unter der grossen Masse Kupfersteinmehles bei mässiger Hitze und Luftzutritt sich nach und nach in Dampf verwandelt, und ein anderer Theil unmittelbar mit dem todtgerösteten Kupfersteinmehle in Berührung ist, auf die schwefelsauren Metalloxyde des Kupfers (Eisens) und Silbers, sowie auf das freie Kupferoxyd selbst chlorirend ein (S. 279); es bilden sich Chlormetalle von Kupfer, Eisen (wenn noch schwefelsaures Eisenoxyd vorhanden ist) und Silber, von welchen Chlormetallen die ersteren beiden flüchtig sind, und wenn sie mit schwefelsaurem Silberoxyd oder mit metallischem Silber in Berührung kommen, in beiden Fällen das Silber in Chlorsilber umändern, während das activ gewesene Kochsalz in schwefelsaures Natron — vielleicht zum geringen Theil in kohlensaures Natron — übergeht. Da nun das Kochsalz in einem krystallinisch körnigen Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft, in einer Temperatur, die nur wenig unter seinem Schmelzpunkte (Rothglühhitze) liegt, am stärksten verdampft, so sollte man glauben, dass die Umänderung des schwefelsauren Silberoxydes und des metallischen Silbers in Chlorsilber auch am besten bei einem solchen Temperaturgrade von statten gehen müsse; allein, man wendet doch nur eine ganz schwache, oder dunkle Rothglühhitze an, weil bei einer höheren Temperatur das sich bildende Chlorsilber, welches schon bei 260° schmilzt, die einzelnen Theile der freien Metalloxyde so durchdringt und mit demselben zusammen sintert, dass es sich dann schwer durch Kochsalzauflösung extrahiren lässt, man auch ausserdem mit Recht befürchtet, dass ein Theil desselben sich mit dampfförmig entweichendem Kochsalze verflüchtigen könne.

Ist der Kupferstein nur so weit todt geröstet worden, dass er noch eine merkliche Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd beigemengt enthält, so giebt sich dieses bei dem Gutrösten mit Kochsalz sofort zu erkennen; es bildet sich unter Wärmeentwickelung eine ungewöhnlich grosse Menge von Chlorkupfer, die sich zum Theil verflüchtigt, dabei einen eigenthümlichen, auffallend stechenden Geruch verbreitet, und der Flamme des Brennmaterials eine intensiv violettblaue Farbe ertheilt. Es

wird zwar dabei das Silber vollständig in Chlorsilber umgeändert; allein, es kommen auch wieder Uebelstände zum Vorschein, die darin bestehen, dass ein Theil des sich bildenden Chlorkupfers zur Vermehrung des Flugstaubes in den Condensatoren beiträgt, ein anderer Theil desselben, trotz der mit dem Röstofen in Verbindung stehenden Condensatoren, durch völlige Verflüchtigung verloren geht, und ein dritter Theil, welcher hauptsächlich als Halb-Chlorkupfer zurückbleibt, bei der Behandlung des gutgerösteten Kupfersteinmehles mit Kochsalzauflösung, mit in die Auflösung übergeht, und beim Ausfällen des Silbers insofern störend einwirkt, als sich, während die silberhaltige Kochsalzauflösung von den Extractionsgefässen nach den Silberfällgefässen fliesst, ein Theil des Kupfers auf Kosten der atmosphärischen Luft oxydirt und in Folge dessen wasserhaltiges Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer (basisches Chlorkupfer) gebildet wird, welches sich in den Gerinnen und den Silberfällgefässen als eine schaumige Masse von hellgrüner Farbe ausscheidet. Ausser den angeführten Uebelständen stellt sich aber auch noch ein sehr empfindlicher Nachtheil für die Ausbringung des Silbers ein: denn, je mehr Chlorkupfer durch Verflüchtigung verloren geht, desto grösser ist auch der Silberverlust, weil das Chlorsilber durch das Chlorkupfer zur Verflüchtigung disponirt wird, worauf wir weiter unten specieller zurückkommen werden.

Ist der durch die *Augustin*'sche Extractionsmethode zu entsilbernde Kupferstein frei von solchen Nebenbestandtheilen, die bei der chlorirenden Röstung sich leicht in sublimirbare Chlormetalle umändern, so führt diese, im Ganzen doch ziemlich einfache, Entsilberungsmethode — bei der Voraussetzung, dass die Röstung dem Zwecke entsprechend ausgeführt wird — zu sehr befriedigenden Resultaten, indem das Maximum des Silberverlustes, incl. des in den Rückständen verbleibenden Silbers, etwa zu 6 Procent angenommen werden kann. Etwas anders verhält es sich mit einem Kupferstein, der Schwefelblei, Schwefelzink, Schwefelantimon etc. in merklichen Mengen enthält: lässt sich auch der Prozess, sobald der concentrirte Kupferstein frei von ausgeschiedenen metallischen Kupfertheilen ist, bei sorgfältiger Leitung so durchführen, dass silberarme Rückstände erzielt werden, so stellen sich demselben doch

häufig nicht unbedeutende Schwierigkeiten entgegen, auf die wir etwas näher eingehen wollen.

Ist der Bleigehalt im Kupferstein nicht zu auffällig hoch, so lässt sich zwar das Vorrösten ohne Hinderniss ausführen, beim Todtrösten tritt indessen leicht eine theilweise Sinterung ein, weil das vorhandene Gemenge von freiem und schwefelsaurem Bleioxyd, welches sich beim Vorrösten aus dem Schwefelblei gebildet hat, schmelzbar ist, und leicht mit anderen unschmelzbaren Theilen des Kupfersteinmehles zusammen sintert, wodurch die Einwirkung der aus dem schwefelsauren Kupferoxyd frei werdenden Schwefelsäure auf das in metallischem Zustande sich beim Vorrösten ausgeschiedene Silber so lange verhindert wird, als noch nicht alles freie Bleioxyd selbst in schwefelsaures Bleioxyd umgeändert ist, und demnach leicht ein grösserer Theil des Silbers in metallischem Zustande zurückbleiben kann. Dieser Uebelstand wird noch fühlbarer, wenn der Kupferstein metallische Kupfertheile eingemengt enthält, die zugleich bleihaltig, und in der Regel auch reich an Silber sind, weil beim Vorrösten das sich bildende freie und schwefelsaure Bleioxyd die Oxydation des metallischen Kupfers zu sehr verhindert, indem es dasselbe einhüllt, und in Folge dessen auch das Silber später beim Gaarrösten sehr unvollständig in Chlorsilber umgeändert wird. Eine Beimischung von Schwefelzink wirkt zwar beim Vor- und Todtrösten nicht nachtheilig; da aber das sich beim Vorrösten bildende Gemenge von freiem und schwefelsaurem Zinkoxyd während des Todtröstens von der, aus dem schwefelsauren Kupferoxyd frei werdenden Schwefelsäure noch einen Theil derselben aufnimmt, weil schwefelsaures Zinkoxyd für sich in der vorhandenen Temperatur schwerer zerlegt wird, als schwefelsaures Kupferoxyd, so stellen sich doch beim Gutrösten mit Kochsalz wieder nachtheilige Folgen heraus. Aehnlich verhält es sich mit einem bedeutenden Gehalt an Antimon; es wird zwar ein Theil desselben als antimonige Säure beim Vorrösten verflüchtigt, ein grösserer Theil bleibt aber als eine Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure, oder als Antimonsäure an Kupferoxyd gebunden, zurück.

Wird ein todtgerösteter Kupferstein, welcher schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und antimonsaure Metalloxyde enthält, dem Gutrösten mit Kochsalz unterworfen,

so bilden und verflüchtigen sich nicht blos Chlormetalle von Blei, Zink und Antimon, sondern es wird auch Chlorkupfer (Halb- und Einfach-Chlorkupfer) in nicht unbedeutender Menge, und mit diesem und den anderen Chlormetallen zugleich Chlorsilber flüchtig. Verfolgen wir zuerst das Verhalten des Kochsalzes zum schwefelsauren Bleioxyd, so wissen wir (S. 281), dass, wenn ersteres entweder in pulverförmigem Zustande oder in Dampfgestalt mit letzterem bei erhöhter Temperatur in Berührung kommt, eine gegenseitige Zerlegung stattfindet, wobei Chlorblei und schwefelsaures Natron entsteht, von welchen Zersetzungsproducten das Chlorblei bei Luftzutritt sehr geneigt ist, sich zu verflüchtigen. Während nun die Röstpost mit Hilfe des Röstkrähls so in ihrer Lage verändert wird, dass jeden Augenblick von den untersten Schichten neue Partieen des mit Kochsalz vermengten Kupfersteinmehles an die Oberfläche, und folglich mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials, als auch mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen, verflüchtigt sich von dem eben erst gebildeten Chlorblei ein Theil unverändert, ein anderer Theil wird aber unter Entwickelung von Chlor in Bleioxyd-Chlorblei (basisches Chlorblei) umgeändert, welches zurückbleibt. Das frei werdende Chlor verwandelt sich auf Kosten des in den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials enthaltenen Wassergases, in demselben Augenblicke als es frei wird, in gasförmige Chlorwasserstoffsäure, die, da bei fortwährendem Krählen mehrere Theile der obersten Schicht wieder in die unteren Schichten gelangen, auf die mit ihr in Berührung kommenden Kupferoxydtheile einwirkt, und dieselben in Chlorkupfer umändert. Das sich bildende Chlorkupfer wird neben dem flüchtig gewordenen Chlorblei ebenfalls verflüchtigt; ein geringer Theil desselben wird aber am Fuchse des Röstofens durch das in den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials enthaltene Wassergas zerlegt, so dass sich daselbst Kupferoxyd ausscheidet, welches sich zuweilen in krystallinischem Zustande ablagert.

Enthält der todtgeröstete Kupferstein schwefelsaures Zinkoxyd, so zersetzt sich dieses mit Kochsalz, wenn es mit solchem zusammentrifft, ebenfalls gegenseitig, und zwar in Chlorzink und schwefelsaures Natron (S. 281). Da aber das sich bildende Chlorzink flüchtig und geneigt ist, beim Zusammentreffen mit

wasserhaltigen Gasarten sich in Zinkoxyd und gasförmige Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, so kann dadurch ebenfalls eine Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer hervorgerufen werden, wenn es in dem Augenblicke als es flüchtig wird, mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials, oder mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt.

Enthält der todtgeröstete Kupferstein merkliche Mengen von antimonsauren Metalloxyden, die beim Todtrösten durch die aus dem schwefelsauren Kupferoxyd dampfförmig frei gewordene Schwefelsäure nicht mit zerlegt worden sind, so findet zwar durch Kochsalz nur eine schwache Einwirkung auf dieselben statt; es kann aber Chlorantimon entstehen, wenn bei der Zersetzung flüchtig werdender Chlormetalle durch Wassergas gasförmige Chlorwasserstoffsäure gebildet wird, und von derselben ein Theil mit den antimonsauren Metalloxyden in unmittelbare Berührung kommt. Obgleich das Chlorantimon bei seiner bedeutenden Flüchtigkeit sich zu schnell entfernt, als dass es eine Zersetzung erleiden und in Folge derselben eine Bildung von Chlorkupfer veranlassen könnte, so ist eine Beimischung von Schwefelantimon im Kupferstein doch insofern nachtheilig, als sich beim Vorrösten leicht etwas antimonsaures Silberoxyd bilden kann, welches, wenn es nicht in der Zeit des Todtröstens durch Einwirkung der aus dem schwefelsauren Kupferoxyd dampfförmig frei werdenden Schwefelsäure in schwefelsaures Silberoxyd umgeändert wird, sich durch Kochsalz viel schwerer zerlegen und in Chlorsilber umändern lässt, als schwefelsaures Silberoxyd.

Wenn nun die beim Gutrösten flüchtig werdenden und in den Condensatoren sich grösstentheils niederschlagenden Chlormetalle (welche, wenn die beim Vor- und Todtrösten frei werdenden Säuren des Schwefels ebenfalls durch dieselben Condensatoren in die Esse geleitet werden, sich zum Theil wieder in schwefelsaure Metalloxyde umändern) einen nicht unbedeutenden Silbergehalt besitzen, so wird dadurch bewiesen, dass das beim Gutrösten sich bildende Chlorsilber durch die gleichzeitig entstehenden flüchtigen Chlormetalle zur Verflüchtigung disponirt wird, und wenn die Condensatoren bei zu geringen Dimensionen in Folge der heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials zu heiss werden und

deshalb eine zu starke Strömung der Gase und Dämpfe zulassen, dasselbe sogar zum Theil mit in die Atmosphäre übergeführt werden kann.

Um hierüber völlige Gewissheit zu erlangen, unternahm ich einen besonderen Versuch im Kleinen, von welchem ich das Resultat zwar schon in einem kleinen Aufsatze, die *Augustin*'sche Extractionsmethode betreffend, [1]) mitgetheilt habe, dasselbe der Vollständigkeit halber aber auch hier folgen soll. Ich setzte ein Gemenge zusammen aus:

10,0 Grm. reinem Kupferoxyd,
3,0 „ „ Chlorblei und
0,6 „ geschmolzenem, fein zertheilten Chlorsilber.
Sa. 13,6 Grm.

Dieses Gemenge brachte ich in eine 2 Fuss lange und im Lichten ¾ Zoll weite Porzellanröhre so, dass es in deren Mitte eine zwischen ⅛ und ¼ Zoll dicke Lage bildete. Die Röhre legte ich horizontal in einen Röhren-Glühofen, verband das eine Ende derselben mit einem Gasometer, der mit atmosphärischer Luft gefüllt war und mit einem kleinen mit Wasser gefüllten Gefässe in Verbindung stand, damit ich analog dem Röstprozesse im Grossen, einen schwachen Luftstrom und, da derselbe in einzelnen Blasen durch das Wasser geleitet werden konnte, auch den nöthigen Wasserdampf auf das Gemenge zu führen im Stande war, wie er sich beim Rösten in einem Flammofen in den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials vorfindet. Das andere Ende der Porzellanröhre verband ich unmittelbar mit einem 6 Zoll im Durchmesser weiten Glasballon, welcher einen doppelten Hals hatte; diesen setzte ich wieder mit einer 4 Fuss langen und ¾ Zoll weiten Glasröhre in Verbindung, der ich eine senkrechte Stellung gab, und überdeckte das obere offene Ende derselben mit einem geräumigen Glaskolben so, dass die über das Gemenge geleitete Luft unbehindert durch den Ballon und die Röhre in den Kolben, und rückwärts zwischen dem Hals des Kolbens und der Röhre in die Atmosphäre treten konnte.

Als ich die Porzellanröhre an der Stelle, an welcher sich das Gemenge befand, durch glühende Kohlen nach und nach in

---

1) Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1854, S. 125 flg.

schwaches Glühen versetzte, und einen schwachen, feuchten Luftstrom durch dieselbe hindurch leitete, zeigten sich im Ballon Sublimate von hellbrauner Farbe, die sich im untern Theile des Ballons (der von kalter Luft umgeben war) ablagerten und da, wo sie zuerst erkalteten, eine graulichweisse Farbe annahmen. Ein Aufsteigen von Dämpfen in der Glasröhre konnte jedoch nicht bemerkt werden. Bei fortdauerndem schwachen Glühen der Porzellanröhre vermehrte sich, trotzdem, dass das stark gesinterte Gemenge in seiner Lage nicht verändert werden konnte, der Sublimatanflug im untern Theile des Ballons so, dass er nach Verlauf von beinahe 1 Stunde in der Nähe des Halses, der mit der Porzellanröhre in unmittelbarer Verbindung stand, eine ungefähr $^1/_{16}$ Zoll dicke Lage bildete. In der Glasröhre und in dem obern Glaskolben hatte sich, da der Ballon nach und nach warm geworden war, ebenfalls ein dünner Anflug gebildet; ja es traten sogar noch Dämpfe in geringer Menge zwischen dem Glaskolben und der Glasröhre in die Atmosphäre. Da sich das Sublimat im Ballon von dieser Zeit an nicht weiter zu vermehren schien, so wurde der Versuch unterbrochen und der Apparat auseinander genommen. Das Resultat des Versuches war nun weiter folgendes:

1) Das im Ballon und in dem mit demselben verbundenen Theile der Porzellanröhre sich angesetzte Sublimat, welches nach dem Erkalten eine graulichweisse Farbe angenommen hatte, wog 0,9 Gramme und betrug also $\frac{0,9 \times 100}{13,6} = 6,61$ Procent von dem angewendeten Gemenge. Bei der Untersuchung dieses Sublimates vor dem Löthrohre ergab sich, dass es hauptsächlich aus Chlorblei und Chlorkupfer bestand und 2,6 Procent, oder im 100pfündigen Centner = 260 Pfundtheile (nach dem 110pfündigen Centner = 91,5 Loth) Silber enthielt. Bei der Zerlegung auf nassem Wege stellte sich seine Zusammensetzung wie folgt heraus:

63,8	Procent	Chlorblei und Bleioxyd mit 54,8 metall. Blei,
32,8	„	Halb-Chlorkupfer mit 21,0 metall. Kupfer und
3,4	„	Chlorsilber mit 2,6 metall. Silber.
100.		

2) Der in der Glasröhre und im Glaskolben befindliche Anflug, dessen Gewicht nicht bestimmt werden konnte, weil er

nicht vollständig auf mechanische Weise vom Glase zu entfernen war, bestand hauptsächlich aus Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid) und enthielt nach einer Untersuchung vor dem Löthrohre 1,69 Procent, oder im 100pfündigen Centner = 169 Pfundtheile (nach dem 110pfündigen Centner = 59,5 Loth) Silber.

Da nun durch einen solchen einfachen Versuch evident nachgewiesen werden kann, dass das beim Gutrösten des Kupfersteins mit Kochsalz sich bildende Chlorblei Veranlassung zur Bildung von Chlorkupfer giebt, wenn das Kupfer als freies Kupferoxyd vorhanden ist, und das Chlorsilber geneigt ist, sich mit den Chlormetallen des Bleies und Kupfers gemeinschaftlich zu verflüchtigen und zum Theil mit in die Atmosphäre überzugehen, selbst wenn hinreichende Gelegenheit zur Condensation gegeben ist: so ist auch anzunehmen, dass ein merklicher Bleigehalt im Kupferstein für die Extraction nur nachtheilig sein muss, sobald die vom Röstheerde in die Condensatoren übergehenden Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle bei Gegenwart heisser gasförmiger Verbrennungsproducte des Brennmaterials und bei einem zu lebhaften Luftzuge, nicht genug Gelegenheit finden sich abzusetzen, sondern zum Theil mit in die Atmosphäre übergeführt werden.

Wenn beim Gutrösten nicht alles vorhandene schwefelsaure Bleioxyd durch Kochsalz zerlegt wird, so löst sich von der unverändert gebliebenen Menge später, bei der Extraction des Chlorsilbers mittelst heisser Kochsalzlauge, ein grosser Theil (unter gegenseitiger Zersetzung des schwefelsauren Bleioxyds und einer entsprechenden Menge von Chlornatrium) mit auf, und es entsteht hieraus noch der Nachtheil, dass nicht nur der Laugprozess eine längere Zeit in Anspruch nimmt, sondern auch das Cementsilber in den Fällgefässen, in welche die Lauge gewöhnlich von verminderter Temperatur gelangt, mit krystallinisch sich ausscheidendem Chlorblei verunreinigt wird.

Zu den Bedingungen, unter welchen sich die *Augustin*'sche Entsilberungsmethode mit Vortheil anwenden lässt, gehört also auch die: dass der zu entsilbernde Kupferstein möglichst frei von Blei, oder überhaupt möglichst frei von derartigen Schwefelmetallen sei, die beim Vorrösten sich in solche schwefelsaure Metalloxyde umändern, welche beim Todtrösten sich entweder gar nicht, oder nur sehr unvollständig in freie Oxyde zerlegen lassen,

aber beim Gutrösten mit Kochsalz flüchtige Chlormetalle bilden; oder, wenn diese Bedingung aus gewissen Gründen nicht hinreichend erfüllt werden kann, man die Röstöfen mit geräumigen, zweckentsprechenden Condensatoren verbinden müsse, in welchen die flüchtigen Chlormetalle Gelegenheit finden sich vollständig niederzuschlagen.

Eine sehr belehrende Mittheilung der, durch Versuche im Grossen bei Anwendung der *Augustin*'schen Entsilberungsmethode für verschiedene silberhaltige Hüttenproducte in Tajowa, sich herausgestellten Resultate, verdanken wir Hrn. *Franz Markus*.[1]) Die Extraction des Silbers erstreckte sich auf kupferhaltige Rohleche, Anreichleche, Concentrationsleche, entgoldete und möglichst entbleiete Leche, sowie auf Rohspeise und Anreichspeise; sämmtliche ausgeführte Versuche haben den Beweis geliefert, dass sich diese Silber-Extractionsmethode nicht allein für die dortigen Leche, sondern auch für die Speise, in Bezug auf billige Zuschläge und praktisch-ökonomische Ausführbarkeit, mit Vortheil anwenden lässt, und dass die Rückstände von der Extraction der Speise ebenso arm an Silber ausfallen als wie die von der Extraction der Leche.

B. Röstung einer silberhaltigen Kobaltspeise, mit Zuschlägen von Kochsalz und Eisenvitriol, behufs einer Entsilberung durch Amalgamation.

Bei der Smaltefabrikation scheidet sich, wenn nickelhaltige Kobalterze in geröstetem Zustande direct angewendet werden, Speise aus, die zuweilen silberhaltig ist, wenn die Kobalterze nicht frei von Silbererzen sind, indem sich das Silber in diesem Producte concentrirt. Eine solche Speise besteht, wie schon S. 159 angegeben worden ist, hauptsächlich aus Arsenmetallen von Nickel und Kobalt, und enthält zuweilen etwas Wismuth in metallischem Zustande eingemengt, an welches in diesem Falle das Silber vorzugsweise gebunden, sonst aber wahrscheinlich als Arsensilber in der Speise vertheilt ist. Da das

---

1) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrgang 1854, No. 2, S. 406; auch Berg- und hüttenmännische Zeitung, Jahrgang 1855, S. 64 und Bergwerksfreund, Bd. XVIII, S. 229.

silberhaltige Wismuth wegen seiner zu geringen Menge sich von der Speise durch eine einfache Aussaigerung nicht trennen lässt, so sucht man auf dem k. sächs. Blaufarbenwerke zu Oberschlema das ganze in der Speise vorhandene Silber (durchschnittlich etwa 4⅙ Loth im Centner) durch die europäische Fässeramalgamation zu gewinnen[1]), und dazu dasselbe erst durch eine Röstung der Speise in Chlorsilber umzuändern.

Die Röstung zerfällt:

1) in das Vorrösten und
2) in das Gaarrösten mit Kochsalz und Eisenvitriol.

Was 1) das Vorrösten der Speise betrifft, so geschieht dies, nachdem das genannte Product gehörig fein zertheilt worden ist, für sich in einem mit einem Giftfang in Verbindung stehenden Röstofen, dessen Feuerungsraum nicht neben, sondern unter dem Röstheerde befindlich ist, so dass die Flamme des Brennmaterials erst durch einen Fuchs von unten herauf in den Röstraum tritt, und mehr noch, wie bei den gewöhnlichen Röstöfen, als Stichflamme wirkt.

Durch das Vorrösten bezweckt man eine Umänderung der Arsenmetalle in basisch arsensaure Metalloxyde unter Abscheidung einer möglichst grossen Menge von Arsen als arsenige Säure, die man dabei mit gewinnt. Während die Röstung bei der gerade nöthigen Temperatur und bei gehörigem Luftzutritt, unter steter Veränderung der einzelnen Theile der Speise in ihrer Lage durch den Röstkrähl, ausgeführt wird, und die Oxydation der Arsenmetalle, sowie die Bildung von basisch arsensauren Metalloxyden auf die S. 156 beschriebene Weise von statten geht, entweicht nach und nach so viel arsenige Säure, dass von 100 Centnern roher Speise gegen 23 Centner Giftmehl (arsenige Säure) in dem Giftfang (den Condensatoren) aufgefangen werden. Da nun eine solche Speise bei einer nur einigermaassen zu hohen Rösthitze geneigt ist zu sintern und theilweise sogar zu schmelzen, so controlirt man die Röstung öfters durch eine einfache Probe, die darin besteht, dass eine kleine, aber immer gleiche Quantität Röstpulver durch ein feines Drahtsieb gesiebt, und dann die zurückbleibende Gröbe auf-

1) *Winkler*, in seinem S. 261 citirten Werke.

gerieben wird. Sind in dem Pulver noch metallische Speisetheile vorhanden, so bleiben diese als kleine runde geschmolzene Körner unter dem Rückstande; wird hierauf der letztere leicht gerieben, so fällt die lockere oxydirte Umhüllung ab, und die metallischen Theile werden sichtbar. Auch kann man von einer kleinen Quantität der der Röstpost entnommenen Probe die oxydirten Theile von den metallischen Theilen, unter Anwendung von Wasser, durch behutsames Reiben und Schlämmen sehr leicht entfernen. — Das oxydirende Vorrösten setzt man so lange fort, bis die Entwickelung von arseniger Säure vollkommen aufgehört hat, und eine herausgenommene Probe nur noch wenig metallische Theile nachweist.

Ist das Vorrösten erfolgt, so müssen die noch unverändert vorhandenen metallischen Speisetheile, welche gewöhnlich mit einer Hülle von basisch arsensauren Metalloxyden umgeben sind, durch ein feines Sieb von den feineren, vollständig oxydirten Theilen getrennt werden. Das Siebfeine wird auf einer Mühle gemahlen (geschroten), wobei Mühlmehl und Schrot fällt, welcher letztere noch Spuren von metallischer Speise enthält, die durch nochmaliges Aufgeben des Schrotes auf die Mühle sich aber bedeutend concentriren lassen. Siebgröbe und Mühlschrot werden der rohen Speise zugetheilt, und gelangen mit dieser wieder zum Vorrösten.

Hierauf folgt 2) das Gaarrösten der vorgerösteten und auf der Mühle verfeinerten Speise mit einem Zuschlag von Kochsalz und Eisenvitriol. In der vorgerösteten Speise, die hauptsächlich aus basisch arsensauren Oxyden des Nickels und Kobalts $[9\,(NiO, CoO) + AsO^5]$ und basisch arsensaurem Wismuthoxyd besteht, ist das Silber grösstentheils als arsensaures Silberoxyd und nur zum geringsten Theile in metallischem Zustande vorhanden; durch das Gaarrösten soll es aber in Chlorsilber umgeändert werden. Obgleich arsensaures Silberoxyd und Kochsalz in erhöhter Temperatur sich sehr leicht gegenseitig zersetzen, auch die basisch arsensauren Metalloxyde des Wismuthes, Nickels und Kobalts in Berührung mit Kochsalz eine theilweise Zersetzung erleiden, wobei Chlorwismuth, Chlornickel und Chlorkobalt gebildet werden, die, da sie zum Theil sich in Dampf verwandeln (namentlich das Chlorwismuth), und in diesem Zustande auf arsensaures Silberoxyd

und metallisches Silber chlorirend einwirken: so würde man trotzdem die geröstete Speise mit Kochsalz allein doch viel zu lange im Röstofen behandeln müssen, wenn auf diese Weise alles vorhandene arsensaure Silberoxyd und metallische Silber durch das langsam sich in Dampf verwandelnde Kochsalz und durch die dabei gleichzeitig sich bildenden Chlormetalle von Wismuth, Nickel und Kobalt in Chlorsilber umgeändert werden sollte. Man setzt daher neben 8 Procent Kochsalz noch wenigstens 2 Procent entwässerten, gemahlenen Eisenvitriol zu, den man mit dem Kochsalze sorgfältig unter das vorgeröstete Speisemehl mengt; weil der Eisenvitriol bei Einwirkung der Rösthitze sich rasch in einfach schwefelsaures Eisenoxyd umändert, und dieses, wenn später Dämpfe von Kochsalz darauf einwirken, sich in sublimirbares Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid) verwandelt, so dass bei der Verflüchtigung des letzteren dem arsensauren Silberoxyd und dem metallischen Silber mehr Gelegenheit zur Umänderung in Chlorsilber geboten wird, als bei einem Zuschlag von Kochsalz allein. Ausser Eisenchlorid wird aber noch Chlor in Gasform frei, wenn aus einem Theile des schwefelsauren Eisenoxydes, welcher nicht unmittelbar mit Kochsalz in Berührung ist, die Schwefelsäure durch blosse Hitze ausgetrieben wird, und dieselbe auf festes oder dampfförmiges Kochsalz zerlegend einwirkt; es wird daher auch dieses Gas auf metallisches Silber eine chlorirende Wirkung ausüben. Ebenso kann durch Einwirkung der Wassergas enthaltenden gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials und der atmosphärischen Luft auf die sich bildenden Chlormetalle des Eisens, Nickels etc., sowie auf freies Chlorgas, leicht Chlorwasserstoffsäure entstehen, die auf arsensaures Silberoxyd energisch chlorirend einwirkt.

Soll das Gaarrösten zum Ziele führen, so müssen bei einer Röstpost, die 4 bis 4½ Centner stark ist, wenigstens 6 Stunden Zeit darauf verwendet und die einzelnen Theile derselben durch den Röstkrähl stets in ihrer Lage verändert werden; auch muss die Temperatur dabei so hoch sein, dass das zugesetzte Kochsalz für sich zwar noch nicht schmilzt, aber ein merklicher Theil davon bei Zutritt von atmosphärischer Luft sich nach und nach in Dampf verwandelt, damit dem schwefelsauren Eisenoxyde genug Dämpfe von Kochsalz, auch umgekehrt, dem

Kochsalze Dämpfe von Schwefelsäure zur Chlorgasbildung, sowie dem arsensauren Silberoxyde und den vorhandenen metallischen Silbertheilen Dämpfe von Kochsalz und Eisenchlorid in hinreichender Menge zugeführt werden; weil, wenn dies nicht geschieht, schwefelsaures Eisenoxyd unzersetzt zurückbleibt, und nicht alles Silber in Chlorsilber umgeändert wird, was doch eigentlich der Zweck ist. Während eine gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz stattfindet, bilden diese Salze eine schmelzbare Verbindung, von welcher der ganzen Masse eine eigenthümliche Weichheit und Klebrigkeit ertheilt wird, was allerdings sehr unangenehm ist, aber nicht umgangen werden kann. Da es nun ausserdem schwer ist, die Temperatur von einer solchen Höhe anzuwenden und zu erhalten, wie sie von dem Prozesse gerade verlangt wird, so geschieht es auch häufig, dass sich, wenn die Masse aus dem eben angegebenen Grunde zu weich wird, Klümper bilden; man ist daher genöthigt, das gaar geröstete Mehl wieder zu sieben und das Feine auf einer Mühle, die mit einem Mehlbeutel versehen ist, zu mahlen. Die abfallende sehr feste Röst- und Siebgröbe wird dann gepocht und nochmals mit 2 Procent Kochsalz und ½ Procent entwässertem Eisenvitriol gaar geröstet.

Bei einer solchen chlorirenden Röstung, wie sie im Vorhergehenden beschrieben worden ist, ist ein chemischer Verlust an Silber durch Verflüchtigung weniger zu befürchten, als ein Verlust an Wismuth, Kobalt und Nickel, weil sich merkliche Mengen von Chlorwismuth, Chlorkobalt und Chlornickel bilden und diese Chlormetalle bei Zutritt von Luft geneigt sind flüchtig zu werden; dabei ist jedoch zu bemerken, dass das Chlorwismuth in Bezug auf Flüchtigkeit obenan steht, und das Chlornickel sich etwas schwerer verflüchtigt als das Chlorkobalt. Stellt sich nach vollendeter Röstung der Silberverlust demungeachtet ziemlich hoch heraus, so ist derselbe hauptsächlich beim Vorrösten, theils auf mechanischem, theils auf chemischem Wege, und zwar auf letzterem dadurch entstanden, dass bei zu hoher Temperatur ein Theil des arsensauren Silberoxydes in metallisches Silber umgeändert, und davon wieder ein Theil als Oxyd verflüchtigt worden ist; hat Silberverlust beim Gaarrösten stattgefunden, so ist ein Theil des Silbers

als Chlorsilber durch die flüchtig gewordenen Chlormetalle (vielleicht auch durch Kochsalz bei zu hoher Temperatur) zur Verflüchtigung disponirt worden.

C. Röstung einer, durch Amalgamation zu entsilbernden, rohen Erzbeschickung mit einem Zuschlag von Kochsalz.

Silbererze, die durch die europäische Fässer-Amalgamation [1]) entsilbert werden sollen, müssen möglichst frei von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel und Gold sein: einmal deshalb, weil die ersteren drei Metalle störend auf den Amalgamationsprozess einwirken, indem nicht nur das Silberamalgam mit merklichen Mengen von diesen Metallen verunreinigt ausfällt, sondern auch leicht zu silberreiche Rückstände verbleiben; und ein andermal deshalb, weil die genannten sechs Metalle, wenn die Amalgamir-Rückstände nicht mit einem Zuschlag von kiesigen Erzen verschmolzen werden, grösstentheils verloren gehen. Dagegen kann das Silber in gediegenem (jedoch fein zertheiltem) Zustande, oder an Schwefel, Arsen, Antimon etc. gebunden, vorhanden sein.

Um das in den Erzen vorhandene Silber für den Amalgamationsprozess in Chlorsilber umzuändern, beschickt man das Erz, wenn es Schwefelkies in grosser Menge enthält, sogleich in rohem, oder nur theilweise geröstetem Zustande (S. 264) mit circa 10 bis 12 Procent Kochsalz und unterwirft es einer chlorirenden Röstung, die am besten in einem Flamm-Röstofen S. 15 Fig. 2, in Posten von 4½ Centner Stärke (excl. der beinahe ½ Centner betragenden, mechanisch gebundenen Feuchtigkeit) vorgenommen wird. Bei dem Freiberger Amalgamirwerke besteht z. B. eine Röstpost, wenn die bei der Röstung entstehende Gröbe, nachdem sie hinreichend fein zertheilt worden ist, in kleinen Quantitäten zur Röstung wieder mit zurückgegeben wird, aus:

---

1) *Winkler* in seinem bereits S. 261 citirten Werke.

4,0 Centner Erz mit
0,4 „ mechanisch gebundenem Wasser,
0,2 „ Röstgröbe und
0,4 „ Kochsalz,
5,0 Centner in Summe,

welche durchschnittlich in 4,8 Stunden geröstet wird.

Die Röstung zerfällt in drei Perioden, nämlich
1) in das Anrösten (Anfeuern),
2) in das Abschwefeln und
3) in das Gut- oder Gaarrösten.

In den drei verschiedenen Perioden erleidet die Beschickung eine mehrfache chemische Veränderung ihrer Gemeng- und Gemischtheile, wobei die vorzüglichste als Zweck der Röstung mit Kochsalz die Umänderung des Silbers in Chlorsilber ist.

Nehmen wir als Beispiel diejenigen Erze an, von welchen auf dem Freiberger Amalgamirwerke täglich gegen 280 Centner durch Amalgamation entsilbert werden, so sind diese wie folgt zusammengesetzt:

1) Aus wirklichen Silbererzen, die aber in der Hauptmasse ausserordentlich fein vertheilt sind; es gehören dahin folgende: gediegen Silber, Silberglanz (Glaserz), Melanglanz (Sprödglaserz), Eugenglanz (Polybasit), Arsen-Silberblende (lichtes Rothgiltigerz), Antimon-Silberblende (dunkles Rothgiltigerz), Miargyrit und Weissgiltigerz (Silberfahlerz).

2) Aus silberhaltigen anderen Erzen, die zusammen durchschnittlich reichlich den dritten Theil der Hauptmasse ausmachen; dahin gehören: hauptsächlich Schwefelkies, welchem jedoch öfters mehr oder weniger Arsenkies und fast stets auch etwas Kupferkies und Bleiglanz beigemengt ist; ferner gehören hierher: schwarze Zinkblende, die nicht immer frei von eingemengtem Bleiglanz und kiesigen Theilen ist, Fahlerz (Schwarzerz und Graugiltigerz), Bournonit (Schwarzspiessglanzerz, Spiessglanzbleierz), Antimonglanz (Grauspiessglanzerz), Berthierit, Rothnickelkies (Kupfernickel) und Speiskobalt.

3) Aus erdigen und metalloxydhaltigen Gemengtheilen, die beinahe ⅔ der Hauptmasse ausmachen; sie bebestehen vorzugsweise aus Quarz, Erdensilikaten, Kalk-

spath, Flussspath, Braunspath, Manganspath und Schwerspath.

Der Silbergehalt der aufbereiteten Erze, welche durch Amalgamation entsilbert werden, ist verschieden; er beträgt im 100pfündigen Centner 5 bis 80 Pfundtheile (0,05 bis 0,80 Procent), oder im 110pfündigen Centner 1¾ bis 28 Loth. Mehrere dieser Erze, namentlich die kiesigen, enthalten auch eine geringe Menge von Gold, welche aber nicht mechanisch als gediegenes Gold eingemengt, sondern chemisch gebunden (vererzt) darin enthalten zu sein scheint. Der Gehalt an Gold ist am höchsten in denjenigen kiesigen Erzen, welche mit antimonhaltigen Silbererzen zusammen vorkommen, und am niedrigsten bei denen, welche frei von dergleichen Silbererzen sind. Erstere enthalten, je nachdem ihnen mehr oder weniger erdige Theile beigemengt sind, 3 bis 20 Loth Silber im Centner, von welchem auf die Mark 0,5 bis 0,8 Grän Gold kommen; die letzteren dagegen, welche nur einen geringen Silbergehalt besitzen, sind so arm an Gold, dass sich in der Mark Silber nur 0,15 bis 0,18 Grän Gold herausstellen.

Die in der vorstehenden Zusammenstellung namhaft gemachten Erze beweisen, dass in einer Amalgamirbeschickung, wie sie zur Verarbeitung kommt, das Silber hauptsächlich als Schwefelsilber, und zwar theils für sich, theils an andere Schwefelmetalle gebunden, und nur in geringer Menge in metallischem (gediegenem) Zustande enthalten ist. Was die anderen Schwefelmetalle, sowie die Arsenmetalle betrifft, die hier in Berücksichtigung gezogen werden müssen, so sind dies folgende: Schwefeleisen, Schwefelmangan (welches selten im Schwefelkies und in der schwarzen Zinkblende fehlt), Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelzink (mit wenig Schwefelkadmium), Schwefelantimon, Schwefelarsen, Arseneisen, Arsennickel und Arsenkobalt. Von den erdigen und metalloxydhaltigen Gemengtheilen dürfen Kalkspath, Flussspath, Braunspath und Manganspath ebenfalls nicht unberücksichtigt bleiben, weil sie bei der Röstung sich nicht, wie die anderen sub 3 mit genannten erdigen Gemengtheile (Quarz, Erdensilikate und Schwerspath), passiv verhalten.

Sämmtliche Erze gelangen in einem ziemlich fein zertheilten Zustande zur Verarbeitung und zwar aus zwei ver-

schiedenen Gründen: einmal deshalb, weil die Röstung schneller von statten geht, und ein andermal, weil nur in diesem Falle eine vollständige Umänderung des Silbers in Chlorsilber möglich ist; denn wenn z. B. die im Gemenge befindlichen Quarzkörner, welche sehr oft kleine Theile wirklicher Silbererze eingeschlossen enthalten, nicht weiter zertheilt würden, der Zweck der chlorirenden Röstung auch nicht vollständig erreicht werden könnte. Es werden deshalb die nach ihrer Aufbereitung in Pulverform angelieferten Erze auch erst auf einer Siebmaschine S. 39 Fig. 8, von den noch zu groben Theilen befreit, und diese auf einer Erzmühle so weit verfeinert, als man es für den angegebenen Zweck für nöthig findet. Sind verhältnissmässig zu viel kiesige Erze vorhanden, so wird ein Theil derselben oxydirend vorgeröstet, so dass dann Beschickungen gebildet werden können, die bei der Probe auf Rohstein im Centner zwischen 22 und 26 Procent eines solchen Productes geben (S. 264). Diese Beschickungen werden, da die Erze sehr verschiedenartig sind, der Gleichförmigkeit wegen, so gross als möglich hergestellt, und die einzelnen Erzposten sogleich mit dem Kochsalze auf dem, über den Röstöfen befindlichen Beschickungssaal (Schichtsaal) übereinander so ausgebreitet, dass zuerst eine Lage trocken gepochtes und nach Befinden auch vorgeröstetes, dann eine Lage gewaschenes (nass aufbereitetes) Erz, und zuletzt eine Lage von Kochsalz kommt. Diese drei Lagen zusammen (circa 150 Centner) bilden einen sogenannten Aufzug, und vier, nach Befinden auch acht dergleichen übereinander gebreitete Aufzüge machen eine Beschickung aus. Das Kochsalz (von welchem, wie bereits oben erwähnt, 10 bis 12 Procent angewendet werden) wird vorher, zur Entfernung des eingemengten Pfannensteins und der vorhandenen Klümper, gesiebt. Die auf solche Weise mittelst Karren aufgelaufene Beschickung wird zunächst mit Schaufeln gemengt, hierauf durch ein tragbares grobes Drahtsieb mit Pendelbewegung gesiebt, und dabei das, was zurückbleibt, so weit zerklopft, dass es ebenfalls leicht durch das Sieb fällt; das Ganze wird endlich in Röstposten abgetheilt.

Seit einiger Zeit bildet man sogenannte r e i c h e und a r m e Beschickungen; erstere enthalten im Centner 24 bis 26 Pfund-

theile Silber und 22 bis 24 Pfund Rohstein, und letztere 9 bis 10 Pfundtheile Silber und 24 bis 26 Pfund Rohstein.

Gehen wir nun zur Röstung über, die, beiläufig bemerkt, bei dem Freiberger Amalgamirwerke bei Steinkohlenfeuerung bewirkt wird, so ist zuvörderst zu erwähnen, dass die Röstung die wichtigste aller Vorarbeiten bei dem ganzen Amalgamationsprozesse ist; werden bei dieser Fehler begangen, so können sich später bei dem Anquickprozesse bedeutende Verluste, entweder an Silber oder an Quecksilber, herausstellen, oder es können überhaupt die Rückstände noch zu reich an Silber ausfallen.

Die zu röstende Erzpost wird vom Schichtsaale aus durch eine Oeffnung im Gewölbe des Röstofens unmittelbar auf den Röstheerd herabgelassen, S. 15 Fig. 2, hierauf die Oeffnung mit einem Deckel (einer Platte aus Granit) verschlossen und ausserdem noch die nächste Erzpost darüber gezogen, um das Aufsteigen von Dämpfen in den Schichtsaal zu verhüten. Ist dies geschehen, so wird die herabgelassene Röstpost auf dem, in Folge einer vorher schon stattgefundenen Röstung, noch heiss gebliebenen Heerde gleichförmig vertheilt und mit dem Röstkrähl durchgerührt. Der Ofen darf jedoch dabei nur ganz dunkelroth glühen, und das Rühren mit dem Krähl muss unausgesetzt fortgeschehen, damit ein Zusammenbacken und ein Auflegen der feuchten Beschickungstheile auf den Röstheerd möglichst vermieden wird. Nach einigen Minuten hat das Verknistern des Kochsalzes aufgehört, und die Beschickung scheint trocken zu sein; allein, trotz alles Rührens haben sich doch, in Folge des Feuchtigkeitszustandes des Erzes und des Kochsalzes, Klümper gebildet, die noch Feuchtigkeit eingeschlossen enthalten, und die geneigt sind, bei stärkerer Hitze noch fester zusammenzubacken. Um diese Klümper wieder zu zertheilen, wird die ausgebreitete Röstpost mit einer Krücke an allen Seiten vom Heerde abgetrennt und auf demselben dergestalt zusammen geschoben, dass sie einen langen Kamm bildet, der sich von der Feuerseite des Ofens aus nach der Fuchsseite erstreckt. Von diesem Kamme schiebt der Röster einen kleinen Theil nach hinten, breitet denselben dünn aus, überpocht ihn mit dem an einem langen eisernen Stiel befestigten 22 bis 24 Pfund schweren Klopfhammer, S. 37 Fig. 7, II, schiebt den

zerklopften Theil noch weiter zurück, zieht auf die leer gewordene Stelle einen andern kleinen Theil des Kammes, zerklopft auch diesen, und fährt so fort, bis der ganze Kamm in einzelnen kleinen Abtheilungen durchgeklopft ist.

Die Beschickung wird wieder gleichförmig auf dem Heerde ausgebreitet, und es beginnt nun das eigentliche Anrösten oder Anfeuern, über welches das Nähere angegeben werden soll, nachdem noch andere Verfahrungsarten, das Trocknen der feuchten Beschickungsmasse betreffend, erwähnt worden sind.

Früher versah man nämlich bei dem Freiberger Amalgamirwerke jeden Röstofen mit einem besondern Trockenheerde, wie aus Fig. 1 S. 13 zu ersehen ist. Man liess die feuchte Erzpost zuerst durch eine Oeffnung vom Schichtsaale aus auf diesen Heerd herab, breitete sie daselbst gehörig aus und liess sie auf demselben abtrocknen, während auf dem Röstheerde die Röstung der vorhergehenden Post erfolgte. War die Röstung beendigt, und die Post aus dem Ofen gezogen, so wurde die, mittlerweile trocken gewordene Post auf den Röstheerd geschoben und durchgeklopft. Dieses Verfahren hat man aber in neuerer Zeit wieder verlassen, weil bei einem derartigen Trocknen mehrere der feuchten Beschickungstheile — da dieselben auf dem Trockenheerde einer schon zu starken Hitze ausgesetzt sind und zu wenig in ihrer Lage verändert werden können — so fest zusammenbacken, dass das Klopfen mit dem Hammer nicht immer hinreicht, sie wieder in ihre frühere Pulvergestalt zurückzubringen, welches letztere aber gerade eine Hauptbedingung der Röstung ist.

Versuche, die Erzpost ohne Kochsalz auf dem Trockenheerde zu trocknen und, nachdem dieselbe auf den Röstheerd geschoben worden ist, das nöthige Kochsalz in trocknem Zustande unterzumengen, haben ebenfalls zu keinem solchen Resultate geführt, mit welchem man hätte zufrieden sein können. Man hat daher die Trockenheerde bei den meisten Oefen ganz abgeworfen.

Das zweckmässigste Verfahren beim Trocknen und der vollständigen Zertheilung der dabei stets entstehenden Klümper besteht nach der Meinung des Amalgamirmeisters *Müller* darin: das mit Kochsalz beschickte Erz in besonderen Trockenräumen zu trocknen und es hierauf auf einer Mühle zu mahlen. Da

ein solches Verfahren aber mehr Räumlichkeit in den Werksgebäuden verlangt und ausserdem auch einen besondern Kostenaufwand verursacht, so hat man bis jetzt noch davon abgesehen, und das einfachste Verfahren, wie es oben beschrieben worden ist, beibehalten.

Was nun das nach dem Trocknen zunächst folgende Anrösten betrifft, so wird das Feuer, welches seit der Zeit, als die vorher gut geröstete Erzpost aus dem Ofen entfernt wurde, keine Nahrung erhalten hat, neu angeschürt, und unter fortwährendem Durchkrählen der zu röstenden Masse, nach und nach soweit verstärkt, bis in Folge der beginnenden Oxydation der Schwefelmetalle, ein lebhaftes Erglühen derselben eintritt. Da aber die Temperatur im Ofen an der Feuerseite am höchsten, und an der Fuchsseite am niedrigsten ist, und deshalb das Gemenge von Erz und Kochsalz nicht an allen Stellen zu gleicher Zeit zum Glühen kommt, so wird es von Zeit zu Zeit gewendet, damit nach und nach jeder Theil desselben alle Stellen des Röstheerdes passirt. Nach Verlauf von circa 2 Stunden, vom Herablassen der Röstpost auf den Heerd an gerechnet, ist dieselbe in eine ziemlich helle Rothgluth gekommen. Im Anfange, noch ehe das Erz zum Glühen kommt, entwickeln sich weisse Dämpfe, die hauptsächlich aus Wasser und Sublimaten von Schwefel, arseniger Säure und antimoniger Säure (Antimonoxyd) bestehen; fangen aber an der Feuerseite die in der Beschickung befindlichen Schwefelmetalle, namentlich zuerst der Schwefelkies, an, sich zu oxydiren, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, so verbreitet sich, vorzüglich wenn die Röstpost gewendet wird, das Erglühen allmälig über die ganze Heerdfläche. Da nun, in Folge der Oxydation der Schwefelmetalle, so viel Wärme frei wird, dass die vom Feuerheerde aus auf den Röstheerd gelangende Hitze zur Unterstützung der Oxydation gar nicht mehr nöthig ist, so vermindert man den Luftzug in der Esse durch den Schieber, lässt auch das Feuer soweit abgehen, dass nur noch so viel glühende, in Coaks übergehende, Kohlen auf dem Roste bleiben, durch welche später frische Steinkohlen schnell zum Brennen gebracht werden können; und es beginnt somit die zweite Röstperiode, nämlich das Abschwefeln.

In dieser Periode findet nicht allein eine Oxydation der Schwefel- und der Schwefelarsen-Metalle und eine Bildung freier, schwefelsaurer, arsensaurer und antimonsaurer Metalloxyde, sowie schwefelsaurer Kalk- und Talkerde statt, sondern es erfolgt auch eine Zerlegung eines Theiles des Kochsalzes und mit derselben eine Bildung von Chlorschwefel, als auch verschiednen Chlormetallen und schwefelsaurem Natron, wie wir weiter unten bei der specielleren Betrachtung des chemischen Vorganges näher kennen lernen werden. Während sich schweflige Säure in Gasform entwickelt, wird der Zusammenhang der einzelnen Erztheile lockerer, und bei lebhafter Entwickelung dieses Gases sogar so locker, dass die Beschickung, selbst bei der langsamsten Bewegung des Röstkrähles, diesem nach allen Seiten ausweicht. Das Durchkrählen der Beschickung darf aber trotzdem nicht unterbrochen werden, weil es jetzt hauptsächlich darauf ankommt, alle Theile der Röstpost mit der zutretenden atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen. In dem Maasse, als die Oxydation abnimmt, vermindert sich auch der Lockerheitszustand des Erzes wieder, und zugleich die Temperatur in demselben, so dass ungefähr 2 Stunden nach Eintritt der Abschwefelungsperiode die ganze Röstpost dunkel wird, der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwindet und die zweite Periode — das A b s c h w e f e l n — als beendigt angesehen werden kann.

Es folgt nun die letzte Periode, nämlich das G u t r ö s t e n. Der Röster giebt hierzu wieder Feuer, indem er auf die auf dem Roste noch vorhandenen glühenden, in Coaks übergegangenen, Kohlen, nachdem er solche gehörig aufgelockert hat, frische Steinkohlen schüttet, und vermehrt den Luftzug in der Esse durch Zurückziehen des Schiebers. Während er hierauf das Durchkrählen der Röstpost fortsetzt, entwickeln sich aus derselben grünlich-graue Gase und Dämpfe von stechendem Geruch, welche der Hauptsache nach aus schwefligsaurem Gas, Chlorgas, Chlorwasserstoffgas, Chlorschwefel und Eisenchlorid bestehen. Die Röstpost schwillt dabei wieder auf, wird locker und — wie sich der Röster auszudrücken pflegt — wollig. Das Gutrösten könnte nun einige Stunden lang fortgesetzt werden, wenn die letzten Spuren von diesen Gasen und Dämpfen verschwinden sollten; allein so weit treibt man es nicht, weil man aus Erfahrung weiss, dass es nicht nöthig ist, und ein zu langes Gut-

rösten, vorzüglich wenn zugleich die Temperatur zu hoch steigt, nachtheilig für das Silberausbringen ist, indem bei theilweiser Verflüchtigung von noch unzersetztem Kochsalz leicht etwas Chlorsilber mit verflüchtigt werden kann. Man unterbricht daher ungefähr $^3/_4$ Stunden nach Beendigung des Abschwefelns, also zu einer Zeit, wo eine Entwickelung von Chlorgas und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure durch den Geruch noch deutlich wahrzunehmen ist, den Röstprozess und zieht die Post aus dem Ofen.

Was nun den chemischen Vorgang bei einer solchen chlorirenden Röstung betrifft, so ist dieser complicirter als der bei den beiden vorhergehenden Beispielen, und sogar noch complicirter, als man sich denselben gewöhnlich vorstellt. Versucht man durch eine chemische Untersuchung der zu verschiednen Zeiten aus der in der Röstung begriffenen Erzpost entnommenen Proben ein Resultat zu erlangen, aus welchem vielleicht auf den chemischen Vorgang zu schliessen sein dürfte, so bemühet man sich vergebens; es bleibt daher nichts Anderes übrig, als das Verhalten der in der Beschickung vorhandenen Bestand- und Gemengtheile bei erhöhter Temperatur zum Sauerstoff der atmosphärischen Luft, ferner das Verhalten der sich bildenden Sauerstoffverbindungen zum Kochsalz, sowie das Verhalten der im Verlauf der Röstung noch unzersetzt vorhandenen Schwefel- und Arsen-Metalle zu den sich bildenden flüchtigen Chlorverbindungen der Reihe nach zu verfolgen. Auf diese Weise gelangt man zu Resultaten, mit deren Hilfe sich die Theorie des in Rede stehenden Röstprozesses ziemlich leicht entwickeln lässt, wie sich auch aus dem Nachfolgenden ergeben wird.

Aus der S. 302 befindlichen Zusammenstellung von Erzen und erdigen Substanzen ist zu ersehen, dass in der zu röstenden Beschickung ausser gediegnem Silber und Schwefelsilber (letzteres theils für sich, theils in Verbindung mit andern Schwefelmetallen), folgende der Veränderung unterworfene Gemengtheile vorhanden sind.

a) Von Schwefelmetallen: Schwefeleisen (hauptsächlich Doppelt-Schwefeleisen oder Schwefelkies) als prädominirendes Schwefelmetall, ferner in geringer Menge: Schwefelmangan, Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelzink (mit wenig Schwefelkadmium), Schwefelantimon und Schwefelarsen.

b) Von **Arsenmetallen** in geringer Menge: Arseneisen, Arsennickel und Arsenkobalt.

c) Von **erdigen und metalloxydhaltigen Gemengtheilen**, die hauptsächlich aus kohlensauren Verbindungen und mehr oder weniger Fluorcalcium bestehen, in nicht unbedeutender Menge: Kalkspath, Flussspath, Braunspath und Manganspath. Auch ist

d) das absichtlich untergemengte Chlornatrium — das Kochsalz — mit in Berücksichtigung zu ziehen.

Aus vorstehenden Gemengtheilen einer zu röstenden Erzpost ergiebt sich sogleich, dass die Röstung eine **oxydirende** und zugleich eine **chlorirende** ist, wobei der Sauerstoff der zutretenden atmosphärischen Luft sowohl, als auch die sich bei der Röstung durch Contact auf Kosten der Luft bildende Schwefelsäure, oxydirend, dagegen die, in Folge einer Zerlegung des Kochsalzes durch Schwefelsäure und schwefelsaure Metalloxyde, und einer Umänderung eines Theils des frei werdenden Chlorgases durch Wassergas in Chlorwasserstoffgas sich entwickelnden Gase von Chlor und Chlorwasserstoff, sowie einige der sich bildenden sublimirbaren Chlormetalle, chlorirend wirken.

Von der Zeit an, zu welcher die Oxydation der vorwaltendsten und leicht oxydirbaren Schwefelmetalle, namentlich des Schwefelkieses und des beigemengten Arsenkieses, Kupferkieses, Antimonglanzes und der schwefelantimonreichen Schwefelmetall-Verbindungen, bei mässig erhöhter Temperatur eintritt, verwandelt sich der grösste Theil des Schwefelkieses, wie bei einer rein oxydirenden Röstung, S. 135, unter Entwickelung von schwefliger Säure, nach und nach in freies Eisenoxyd, welches jedoch geringe Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul und basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd enthält; auch ist es nicht frei von Manganoxyd-Oxydul und schwefelsaurem Manganoxydul, wenn der Schwefelkies manganhaltig ist. Der Arsenkies verwandelt sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, arseniger Säure und Arsensuboxyd, ebenfalls in freies Eisenoxyd, welches, neben einer geringen Menge von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, auch arsensaures Eisenoxyd enthält. Was den Kupferkies betrifft, so ändert sich dieser, unter Entwickelung von schwefliger Säure, hauptsächlich in schwefelsaures Kupferoxyd, wenig basisch schwefelsaures Eisenoxyd und freies Kupfer- und Eisen-Oxyd

um. Der Antimonglanz, sowie das in Schwefelmetall-Verbindungen befindliche Schwefelantimon, verwandelt sich, unter Entwickelung von schwefliger und antimoniger Säure, in eine Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsäure, die bei der vorhandenen Temperatur feuerbeständig ist, oder es bilden sich auch antimonsaure Metalloxyde (S. 162). Die Beimengungen von Kalkspath, Flussspath, Braunspath und Manganspath erleiden in Folge der, aus schwefliger Säure durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft sich bildenden Schwefelsäure, eine theilweise Umänderung in schwefelsaure Salze, wobei aus den kohlensauren Verbindungen die Kohlensäure und aus dem Flussspath das Fluor als Fluorwasserstoffsäure [1]) entfernt wird.

Ist nach Verlauf einiger Zeit die Oxydation so weit vorgeschritten, dass die Entwickelung von schwefliger Säure weniger lebhaft ist, und die andern zum Theil schwerer oxydirbaren und nur in geringer Menge vorhandenen Schwefel- und Arsen-Metalle, wie namentlich Schwefelsilber, Schwefelkupfer (in Verbindung mit schwer oxydirbaren Schwefelmetallen), Schwefelblei, Schwefelzink, Arseneisen, Arsennickel und Arsenkobalt, ebenfalls zur Oxydation gelangen, so bildet sich, weil mehr atmosphärische Luft in das Erz eindringen kann, durch Contact verhältnissmässig mehr Schwefelsäure als im Anfange, die dann theils auf die erdigen und metalloxydhaltigen Beimengungen, theils auf noch unzersetzte Schwefel- und Arsen-Metalle, sowie auf vielleicht schon entstandene arsensaure und antimonsaure Metalloxyde, und auf das dem Erze beigemengte Kochsalz, welches zum Theil sich in Dampf verwandelt, zerlegend einwirkt; so dass die ersteren, und zwar vorzugsweise Kalkspath und Braunspath unter Entwickelung von Kohlensäure, und Flussspath unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure, wenn genug Schwefelsäure gebildet wird, ziemlich vollständig in schwefelsaure Salze umgeändert, die Schwefel- und Arsen-

1) Die Fluorwasserstoffsäure entsteht, indem die Schwefelsäure, nachdem sie Wasser aus der Luft aufgenommen hat, auf den Flussspath so einwirkt, dass der Sauerstoff des Wassers an das Calcium und der Wasserstoff an das Fluor übergeht, und die Schwefelsäure mit dem gebildeten Calciumoxyd (der Kalkerde) in Verbindung tritt. Trifft die Fluorwasserstoffsäure, während sie sich entfernt, mit Quarz zusammen so bildet sich Fluorkiesel und Wassergas, und es wird in diesem Falle etwas Kieselerde verflüchtigt.

Metalltheile unter Entwickelung von schwefliger Säure oxydirt und in freie und schwefelsaure Metalloxyde, auch die arsensauren und antimonsauren Metalloxyde, unter Entwickelung von arseniger und resp. antimoniger Säure, sowie freies Kupferoxyd und Kupferoxydul in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt werden, und derjenige Theil des Kochsalzes, welcher zerlegt wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Chlorgas in schwefelsaures Natron übergeht. Das aus dem Kochsalze frei werdende Chlor wirkt, da es in der ganzen Röstpost verbreitet ist, zum Theil auf noch unzersetzte Schwefel- und Arsen-Metalle chlorirend ein, wobei Chlorschwefel, Chlorarsen und Chlorantimon vollständig, dagegen die Chlormetalle von Eisen, Kupfer, Blei und Zink unvollständig und Chlorsilber gar nicht flüchtig werden; zum Theil wird es aber durch das in der zutretenden atmosphärischen Luft enthaltene Wassergas in Chlorwasserstoffsäure umgeändert, und finden gasförmige Verbrennungsproducte des Brennmaterials Zutritt, die ebenfalls Wassergas enthalten, so wird die Bildung von Chlorwasserstoffsäure durch dieselben noch unterstützt. Die entstehende Chlorwasserstoffsäure wirkt auf alle bereits gebildeten schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyde, soweit die letzteren beiden nicht schon durch Schwefelsäure in schwefelsaure Metalloxyde umgeändert sind, als auch auf die freien Metalloxyde des Kupfers, Bleies, Zinkes und Antimons ein, und verwandelt dieselben mehr oder weniger vollkommen in Chlormetalle. Diese, sowie jene Chlormetalle, welche durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel- und Arsen-Metalle gebildet werden, üben, wenn sie sublimirbar und geneigt sind, Chlor abzugeben, wie namentlich Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid), Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid), Chlorkobalt, Chlornickel etc., ebenfalls wieder auf noch andere Schwefel- und Arsen-Metalle eine chlorirende Wirkung aus. Das Anderthalb-Chloreisen verwandelt sich dabei in Einfach-Chloreisen, und dieses zersetzt sich, wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, wieder in Eisenoxyd und sublimirbares Anderthalb-Chloreisen; das Einfach-Chlorkupfer ändert sich in Halb-Chlorkupfer um; und von den andern Chlormetallen bleiben diejenigen Theile derselben, welche ihren Gehalt an Chlor unter Zutritt von atmosphärischer Luft abgeben, als Oxyde zurück. Einige der flüchtig werdenden Chlormetalle ändern

sich auch beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft, wenn dieselbe Wassergas enthält, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, in Oxyde oder in basische Chlormetalle um, wobei die frei werdende Chlorwasserstoffsäure, wenn sie noch mit Erztheilen in Berührung ist, ebenfalls eine chlorirende Wirkung äussern kann. Kommen Dämpfe von Kochsalz unmittelbar mit noch unzersetzten Schwefel- und Arsen-Metallen oder bereits gebildeten schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden in Berührung, so wirken dieselben ebenfalls chlorirend ein (S. 279).

Aus allen diesen geht hervor: dass in der letztern Zeit der Oxydations- oder Abschwefelungs-Periode, neben freien, schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyden, von welchen die beiden letztgenannten indessen bald nach ihrer Entstehung durch Schwefelsäure wieder mehr oder weniger vollkommen zerlegt und in schwefelsaure Metalloxyde umgeändert werden, sich auch Chlormetalle bilden, die zum Theil selbst eine chlorirende Wirkung ausüben, und dass daher dem Silber schon in dieser Periode der Röstung mehr als hinreichende Gelegenheit gegeben ist, sich in Chlorsilber umzuändern, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird. Da nun aber während der Dauer dieser Röstperiode die Temperatur in dem Maasse sinkt, als die Oxydation und die dabei frei werdende Wärme abnimmt, und die Röstpost endlich alle Glühhitze verliert, so bleiben die in der letztern Zeit sich noch bildenden wasserfreien Metalloxydsalze, sowie die nebenbei entstehenden Chlormetalle unverändert zurück, und können nur eine Zerlegung, soweit eine solche möglich ist, erleiden, wenn die Röstpost wieder in eine, dem Zwecke entsprechende, höhere Temperatur versetzt wird.

Wendet man daher endlich zum Gutrösten eine Temperatur an, die gerade nur so hoch ist, dass die vorhandenen, sublimirbaren Chlormetalle sich in Dampf verwandeln können, so durchziehen dieselben das ganze Gemenge des Erzes, kommen dabei mit den vielleicht noch unzerlegt gebliebenen Schwefel- und Arsen-Metalltheilchen in unmittelbare Berührung, und wirken auf dieselben chlorirend ein. Fängt von dem noch unzersetzt gebliebenen Kochsalze ein Theil wieder an, sich in Dampf zu verwandeln, und es trifft dieser Dampf mit Metalloxyden

zusammen, die an Säuren gebunden sind, so findet eine gegenseitige Zersetzung statt: es entsteht schwefelsaures, und nach Befinden auch arsensaures und antimonsaures Natron, während Chlormetalle gebildet werden, die, wie schon oben erwähnt, durch Einwirkung der atmosphärischen Luft und der gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials wieder zerlegt werden können, und zwar in freie Metalloxyde oder basische Chlormetalle und Chlorwasserstoffsäure. Findet sich in dieser Zeit vielleicht noch Manganoxyd-Oxydul, so wird dasselbe entweder vollständig oder nur zum Theil durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlorgas in Chlormangan (Manganchlorür) verwandelt. Wenn nun die Temperatur nur von einer solchen Höhe angewendet wird, bei welcher die vorhandenen sublimirbaren Chlormetalle ganz allmälig als Dampf aufsteigen, so ist beim Gutrösten auch fortwährend ein Geruch nach Chlor und Chlorwasserstoffsäure wahrzunehmen, und es liegt daher sehr nahe, dass die in dieser Zeit noch unverchlort vorhandenen Theile des Silbers in Chlorsilber, und die des Goldes zum Theil in Einfach- vielleicht auch in geringer Menge in Dreifach-Chlorgold umgeändert werden können, sobald sie den Gasen und den dampfförmigen Chlormetallen zugänglich sind. Bedenkt man aber, dass letzteres nur dann möglich ist, wenn die Erztheile hinreichend fein und ausserdem auch porös genug sind, leider aber bei der Röstung eine theilweise Sinterung und eine damit verbundene Einschliessung einzelner Silbertheile nicht zu vermeiden ist, so ist es auch sehr einleuchtend, dass doch noch eine geringe Menge von Silber unverchlort, und zwar hauptsächlich als Schwefelsilber zurückbleiben wird.

Um diese gesinterten gröbern Theile von den feinern Theilen auf mechanischem Wege abzuscheiden, wird das geröstete Erz zuerst auf einem eisernen Durchwurf, welcher auf dem Quadratzoll 4 Löcher hat, und sich in einem staubdichten, mit einer Flugstaubkammer in Verbindung stehenden Kasten so aufgestellt befindet, dass zwei Flächen unter einem Winkel von 45 Graden gegen einander stehen, von den gröbsten Theilen, sowie von den beim Rösten zufällig unter das Erz gekommenen Ziegelbrocken befreiet, und hierauf durch ein sogenanntes Cylindersieb S. 39 Fig. 8, welches auf dem Quadratzoll 81 Löcher hat, von den noch vorhandenen andern gesinterten Theilen ge-

trennt. Die auf dem Durchwurf abgeschiednen groben Theile werden Röstgröbe, die auf dem Siebe zurückbleibenden Theile, Siebgröbe, und die durch das Sieb hindurchgegangenen Theile, Siebmehl genannt. Je weniger Röstgröbe und Siebgröbe abfällt, um so richtiger scheint die Manipulation beim Rösten im Anfange gewesen zu sein; doch können auch Umstände eintreten, die bei der grössten Vorsicht eine ungewöhnlich starke Sinterung veranlassen, wenn z. B. die Erze viel Schwefelantimon oder zuviel solche Schwefelmetalle enthalten, in welchen Schwefelantimon einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht.

Die Röstgröbe wird, nachdem sie auf einer Klaubebühne von allen Unreinheiten möglichst befreit worden ist, mit der Siebgröbe gemeinschaftlich auf einer etwas weit gestellten Erzmühle geschroten und in kleinen Portionen beim Rösten der Erzbeschickung mit zugesetzt, damit sie nicht besonders mit einem Zuschlag von Kochsalz geröstet zu werden braucht.

Was nun das Siebmehl betrifft, in welchem das Silber eigentlich vollständig als Chlorsilber vorhanden sein sollte, sobald die Röstung nach Vorschrift ausgeführt ist, so finden sich in demselben ebenfalls mehr oder weniger stark gesinterte Theile, die auch noch unverchlortes Silber enthalten. Das Siebmehl wird zwar vor der Verquickung auf Erz-Mühlen gemahlen, die mit Mühlsteinen von Granit und Cylinderbeuteln (von derselben Construction wie die Cylindersiebe) versehen sind; allein, das neben dem Chlorsilber noch in geringer Menge vorhandene unverchlorte Silber, welches wahrscheinlich hauptsächlich noch in Schwefelsilber besteht, kann durch den gewöhnlichen Anquickprozess im Fasse nicht gewonnen werden, und ist Ursache, dass die Rückstände von der Amalgamation immer noch etwas Silber enthalten.[1]) Werden dergleichen Rück-

1) Von dem Grade der Vollständigkeit, bis zu welchem die Röstung jeder einzelnen Röstpost erfolgt ist, überzeugt man sich durch eine sogenannte „Laugprobe“. Man laugt nämlich von dem gerösteten Erze circa $\frac{1}{2}$ Pfund, nachdem man die beigemengte Gröbe durch ein Sieb entfernt hat, auf einem Filtrum so lange mit concentrirter heisser Kochsalzauflösung aus, bis alles Chlorsilber ausgezogen ist (wovon man sich durch blankes Kupferblech in der zuletzt ablaufenden Lauge, oder durch Verdünnung derselben mit viel Wasser, überzeugen kann), wäscht hierauf die rückständigen Laugetheile mit reinem Wasser aus, trocknet den Rückstand und probirt ihn auf trocknem Wege quantitativ auf Silber.

stände, wenn sie zu reich an Silber sind, mit etwa 2 Procent Kochsalz einer nochmaligen Röstung und Verquickung ausgesetzt, so kann zwar der grösste Theil des in ihnen enthaltenen Silbers gewonnen werden, ein kleinerer bleibt aber immer noch zurück; es gilt dies als Beweis, dass das ursprünglich unverchlort gebliebene Silber zu sehr von andern theilweise gesinterten Erztheilen eingeschlossen und daher den chlorirend wirkenden Gasen und Dämpfen, welche bei der Röstung erzeugt wurden, nicht zugänglich gewesen ist.

Da bei dem Anquickprozesse ausser dem Silber auch noch andere Metalle an das Quecksilber mit übergehen, wie namentlich Kupfer, Blei und selbst geringe Mengen von Antimon, sowie ungefähr die Hälfte des im Ganzen vorhandenen Goldes, so entsteht die Frage: in welchem Zustande sind diese Metalle in dem, als vollkommen gut geröstet zu betrachtenden Erzgemenge vorhanden? Untersucht man die feinsten Theile des gut gerösteten Erzes auf chemischem Wege auf ihre einzelnen Bestandtheile, so lassen sich zwar alle Erden und Metalle, die darin enthalten sind, nachweisen, allein, da man es neben freien Metalloxyden und schwefelsauren Verbindungen auch mit Chlormetallen zu thun hat und sich nicht genau bestimmen lässt, welche Mengen von den vorhandenen Metallen als freie Oxyde, oder als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle vorhanden sind, auch nicht jede Erzbeschickung nach der Röstung von einer und derselben Beschaffenheit ist, so liegt es nicht im Kreise der Möglichkeit, mit Bestimmtheit auszumitteln, wie die verschiedenen Bestandtheile des gerösteten Erzes überhaupt zusammengesetzt sind. Verfolgt man indessen die Veränderungen, welche die einzelnen Bestandtheile der Erzbeschickung während der Röstung erleiden, so lässt sich annehmen, dass dieselben nach der Röstung in folgendem Zustande vorhanden sind.

a) Von den erdigen und metalloxydhaltigen Beimengungen.

1) Quarz: in nicht wesentlich verändertem Zustande; ein geringer Theil kann als Fluorkiesel verflüchtigt worden sein.

2) Erdensilikate: ebenfalls in unwesentlich verändertem Zustande.

3) Kalkspath, Flussspath und Braunspath: als schwefelsaure Kalkerde mit schwefelsaurer Talkerde und vielleicht einer geringen Menge von Aetzkalk.

4) Manganspath: als Manganchlorür, vielleicht mit etwas schwefelsaurem Manganoxydul.

b) Von den Schwefel-, Schwefelarsen- und Arsen-Metallen mit Einschluss des gediegenen Silbers.

1) Schwefelkies und Arsenkies incl. Schwefelmangan: als freies Eisenoxyd mit wenig Eisenchlorid, Manganchlorür, basisch schwefelsaurem und arsensaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Manganoxydul.

2) Schwefelkupfer in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen: als freies Kupferoxyd, vielleicht mit wenig antimonsaurem Kupferoxyd, Kupferchlorür und wenig Kupferchlorid.

3) Schwefelblei: als schwefelsaures, vielleicht auch antimonsaures Bleioxyd und basisches Chlorblei; ein Theil ist als Chlorblei flüchtig geworden.

4) Schwefelzink: als freies Zinkoxyd und wenig Chlorzink; der grösste Theil ist als Chlorzink verflüchtigt worden.

5) Schwefelantimon: theils als Antimonsäure an antimonige Säure oder an andere Metalloxyde gebunden, theils als Chlorantimon in sehr geringer Menge; der grösste Theil des Antimons ist aber als antimonige Säure und als Chlorantimon verflüchtigt worden.

6) Schwefelsilber mit Einschluss des gediegenen Silbers: als Chlorsilber mit wenig unzersetztem Schwefelsilber und vielleicht geringen Mengen von arsensaurem und antimonsaurem Silberoxyd.

7) Gold: theils in metallischem Zustande, theils als Einfach- und vielleicht auch in geringer Menge als Dreifach-Chlorgold.

8) Arseneisen: als freies Eisenoxyd mit wenig basisch arsensaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid.

9) Arsennickel und Arsenkobalt: als basisch arsensaures Nickel- und Kobaltoxydul nebst Chlornickel, Chlorkobalt, und freien Oxyden von Nickel und Kobalt.

c) Das die Chlorirung bewirkende Mittel.

Kochsalz: als schwefelsaures Natron mit einer merklichen Menge von unzersetztem Chlornatrium.

Wenn nun bekannt ist, dass die meisten Chlormetalle sich in einer concentrirten Auflösung von Chlornatrium auflösen, auch schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Bleioxyd durch eine dergleichen Auflösung zersetzt und die betreffenden Oxyde in Chlormetalle (salzsaure Salze) verwandelt werden, sobald gleichzeitig etwas Wärme mit in Anwendung gebracht wird, so lässt sich hieraus für vorliegenden Fall folgender Schluss ziehen: Da das gut geröstete Erz noch eine merkliche Menge von Kochsalz in unzersetztem Zustande enthält, welches sich neben dem gebildeten schwefelsaurem Natron und den geringen Mengen anderer löslicher schwefelsaurer Salze in demjenigen Wasser auflöst, welches zu dem gerösteten Erze in das Anquickfass gebracht wird, so werden auch hierauf die neben dem Chlorsilber noch vorhandenen Chlormetalle von Kupfer, Blei, Antimon und Gold nach und nach mit in die Auflösung übergehen. Es ist dies um so mehr mit Gewissheit anzunehmen, als bei dem Anquickprozesse die Temperatur im Fasse, in Folge der Veränderungen, welche mehrere zur Auflösung gelangenden Chlormetalle, und nach Befinden schwefelsauren Metalloxyde, durch das in das Fass absichtlich gebrachte metallische Eisen und zum Theil auch durch das Quecksilber erleiden, um mehrere Grade steigt. Auch werden nebenbei die vorhandenen schwefelsauren Metalloxyde des Kupfers und Bleies sich in Chlormetalle umändern und sich als solche ebenfalls mit in der Auflösung vertheilen. Wenn nun aber mit Bestimmtheit anzunehmen ist, dass das im Anquickfasse befindliche metallische Eisen auf die aufgelösten Chlormetalle unter Bildung von Eisenchlorür, oder auch später selbst das Quecksilber auf einige dieser Chlormetalle unter Bildung von Quecksilberchlorür, so einwirkt, dass die betreffenden Metalle ausgefällt werden, so liegt es sehr nahe, dass, je mehr ein gut geröstetes Erz Chlormetalle oder schwefelsaure Metalloxyde beigemengt enthält, die im Anquickfasse eine Zersetzung durch metallisches Eisen oder Quecksilber erleiden, das Silberamalgam auch auffälliger durch fremde

Metalle verunreinigt werden wird. Sind Chlormetalle von Nickel und Kobalt vorhanden, so lösen sich dieselben zwar ebenfalls mit auf, sie werden aber weder durch Eisen noch durch Quecksilber reducirt, sondern bleiben in der Auflösung zurück und können verloren gehen, wenn sie nicht später durch Aetzkalk aus der Amalgamirlauge als Oxyde ausgefällt werden.

Bei einer gemeinschaftlich oxydirenden und chlorirenden Röstung, wie wir solche oben näher in Betrachtung gezogen haben, bildet sich auch Flugstaub, der in den mit den Röstöfen in Verbindung stehenden Condensatoren aufgefangen wird. Das Nähere hierüber kann jedoch erst in dem nächstfolgenden sechsten Abschnitte Berücksichtigung finden.

D. Röstung von Kupfererzen und Kupfersteinen mit einem Zuschlag von Kochsalz und Holzkohlenklein, behufs einer Abscheidung eines Gehaltes an Arsen und Antimon durch Verflüchtigung.

Werden Kupfererze oder Kupfersteine, die merkliche Mengen von Schwefelarsen oder Schwefelantimon enthalten, oxydirend geröstet, so ist es nicht möglich, durch diesen einfachen Prozess alles Arsen als arsenige Säure und noch weit weniger alles Antimon als antimonige Säure zu verflüchtigen, weil aus Gründen, die wir im zweiten Abschnitte S. 149 und 162 kennen gelernt haben, neben freien und schwefelsauren Metalloxyden, stets auch arsensaure und antimonsaure Metalloxyde entstehen, die selbst bei der stärksten Rösthitze nicht zerlegt werden; gelangt hierauf das geröstete Erz oder Product — der Gaarrost — zur Verschmelzung auf Roh- oder Schwarz-Kupfer, so reduciren sie sich gleichzeitig mit dem freien Oxyde des Kupfers und verunreinigen das Rohkupfer mit Arsen und Antimon so, dass sich dasselbe schwer raffiniren oder gaar machen lässt. Bleiben bei der Röstung vielleicht auch Theile des Erzes oder Productes unaufgeschlossen zurück, so bildet sich neben dem Roh- oder Schwarzkupfer auch ein sehr unreiner Lech, welcher durch Röstung ebenfalls schwer von den schädlichen Nebenbestandtheilen zu befreien ist.

Zur Beseitigung des angeführten Uebelstandes wendet *Parkes*, nach einer Mittheilung von *Gurlt*[1]), ausser der gewöhnlichen oxydirenden Röstung auch eine chlorirende an, die er noch mit einer reducirenden vereinigt. Er röstet nämlich zuerst das Erz oder den Kupferstein bei geringer Hitze in einem Flammröstofen oxydirend so weit ab, bis alle Schwefelmetalle oxydirt sind, und verstärkt hierauf die Hitze, um die Röstpost todt zu rösten, d. h. um die gebildeten schwefelsauren Metalloxyde in fast freie Oxyde umzuändern. Sobald ein gewisser Grad des Todtröstens erreicht worden ist, ändert er die oxydirende Röstung in eine chlorirende um: er beschickt dazu gegen das Ende des Prozesses die Röstpost mit etwa 5 Procent Kochsalz und etwas Kohlengestübe, und setzt das Rösten fort, bis alle schwefelsauren Metalloxyde so vollständig zersetzt sind, dass bei einer Laugprobe das aufgegossene Wasser farblos bleibt; dabei soll gleichzeitig das gaar geröstete Erz oder der gaar geröstete Kupferstein von Arsen und Antimon befreit werden, und der Gaarrost beim Verschmelzen auf Rohkupfer ein Product geben, welches völlig frei von diesen Metallen ist.

Betrachtet man dieses Röstverfahren vom theoretischen Gesichtspunkte aus, so überzeugt man sich von verschiedenen chemischen Vorgängen: Was zunächst die gewöhnliche oxydirende Röstung betrifft, so kann der chemische Vorgang bei dieser hier als bekannt vorausgesetzt werden, indem das Verhalten der hier in Betrachtung kommenden Schwefelmetalle an den betreffenden Stellen vorliegenden Buches speciell abgehandelt worden ist. — Ganz anders aber verhält es sich mit der darauf folgenden, vereinigten reducirenden und chlorirenden Röstung. Das oxydirend, bis zu einem gewissen Grade todt geröstete Erz oder Product besteht vorzugsweise aus freien Oxyden des Kupfers und Eisens; es enthält aber mehr oder weniger arsensaures und antimonsaures, sowie auch noch schwefelsaures Kupferoxyd. Sobald dieses soweit veränderte Röstgut mit Kohle und Kochsalz gut gemengt und, bei geschwächtem Zutritt von atmosphärischer Luft, weiter fortgeröstet wird, wirkt die untergemengte Kohle, bei ihrer Verbrennung zu Kohlenoxydgas, theils direct,

1) S. dessen Bemerkungen über die neueren Fortschritte des Kupferhüttenprozesses in England, Berg- und hüttenmännische Zeitung 1852, S. 288.

theils indirect auf alle freien, schwefelsauren, arsensauren und antimonsauren Metalloxyde reducirend ein, so dass, wenn kein Kochsalz gegenwärtig wäre, bei viel Kohle endlich Kupferoxydul, Eisenoxyd-Oxydul, schweflige Säure, arsenige Säure und Arsensuboxyd, sowie antimonige Säure (Antimonoxyd) entstehen, auch schweflige Säure, arsenige Säure und Arsensuboxyd zum Theil flüchtig werden, die antimonige Säure dagegen fast vollständig mit dem Kupferoxydul in Verbindung bleiben würde. Da aber zugleich auch das Kochsalz thätig wird, indem es theils in unmittelbarer Berührung mit dem Röstgute, theils dampfförmig sich mit dem noch unveränderten schwefelsauren Kupferoxyde gegenseitig zersetzt, wobei schwefelsaures Natron und Einfach-Chlorkupfer gebildet, das Einfach-Chlorkupfer aber schon bei der vorhandenen Hitze in Halb-Chlorkupfer und freies Chlor, und letzteres wieder (wie wir früher kennen gelernt haben, S. 266 sub 2), in gasförmige Chlorwasserstoffsäure umgeändert wird, oder unter günstigen Umständen auch sogleich das ganze Einfach-Chlorkupfer in Chlorwasserstoffsäure und Kupferoxyd oder Kupferoxydul umgeändert werden kann, so entsteht dadurch ein Mittel, die arsenige Säure sowohl, als die antimonige Säure, von den Oxyden des Kupfers, und zwar vorzugsweise vom Kupferoxydul, zu trennen. Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure wirkt nämlich auf die genannten Säuren chlorirend ein, wobei sich arsenige Säure in Dreifach-Chlorarsen, $As\,Cl^3$, und antimonige Säure in Dreifach-Chlorantimon, $Sb\,Cl^3$, umändert, während zugleich Wasser gebildet wird; diese Chlormetalle können indessen bei ihrer Verflüchtigung, wenn sie in heissem Zustande mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen, theilweise wieder zerlegt werden, so dass in diesem Falle arsenige Säure und resp. antimonige Säure in grösserer oder geringerer Menge ausgeschieden wird. — Ob sich unter den obwaltenden Umständen auch etwas Phosgengas (CO, Cl) bildet, welches, ohne dass es erst braucht durch Wassergas in gasförmige Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure zerlegt zu werden, auf arsenige und antimonige Säure ebenfalls eine chlorirende Wirkung äussert, lässt sich schwer ermitteln. — War das oxydirend vorgeröstete Erz oder Product nicht frei von unaufgeschlossenen Schwefelmetallen, so werden diese gleichzeitig mit zerlegt.

Aus der im Vorstehenden enthaltenen theoretischen Betrachtung der vereinigten reducirenden und chlorirenden Röstung eines oxydirend vorgerösteten Kupfererzes oder Kupfersteins geht hervor: dass, je höher der Gehalt an Arsen, und vorzüglich an Antimon, in einer solchen Substanz ist, je weniger lange man die oxydirende Röstung zur Zerlegung des vorher gebildeten schwefelsauren Kupferoxydes fortsetzen darf, damit es später nicht an der, zur Zerlegung des nöthigen Kochsalzes erforderlichen Menge schwefelsauren Kupferoxyds fehlt, wenn es darauf ankommt Einfach-Chlorkupfer zu bilden und aus diesem die zur Abscheidung der arsenigen und antimonigen Säure hinreichende Menge von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zu gewinnen. — Da bei einer derartigen Röstung eine theilweise Verflüchtigung von Chlorkupfer nicht zu vermeiden ist, weil selbst Halb-Chlorkupfer bei Zutritt von Luft sich in Dämpfen zerstreut und es im Innern der Röstpost an der zur vollständigen Zerlegung desselben erforderlichen Menge von Wassergas fehlt, so ergiebt sich schlüsslich noch von selbst, wie nothwendig es ist, den Röstofen mit zweckentsprechenden Condensatoren in Verbindung zu setzen, um dem flüchtig werdenden Chlorkupfer Gelegenheit zur Condensation zu geben, und dieselbe zugleich mit einer Zerlegung — einer Ausscheidung von Kupferoxyd und resp. Kupferoxydul — auf chemischem Wege verbinden zu können.

Sechster Abschnitt.

Die Condensation verschiedener, bei Röstprozessen frei werdender Gase und Dämpfe mit Einschluss der mechanisch mit fortgehenden Erz- und Producten-Theile.

Die bei Röstprozessen sich bildenden flüchtigen Röstproducte sind, je nach der Beschaffenheit des Erzes oder Hüttenproductes, welches geröstet wird, und je nachdem die Röstung eine oxydirende, reducirende oder chlorirende ist, in Bezug auf Qualität und Quantität verschieden. Besteht die zu röstende Substanz vorzugsweise aus Schwefelmetallen, so wird bei der Röstung unter starkem Zutritt von atmosphärischer Luft, hauptsächlich schweflige Säure in Gasform und Schwefelsäure in Dampfform frei, und zwar in um so grösserer Menge, je reicher die Schwefelmetalle an Schwefel sind; ist dagegen der Luftzutritt beschränkt, wie namentlich beim Rösten der Erze und Producte in freien Haufen oder in Stadeln, so kann auch ein Theil des Schwefels dampfförmig entweichen, wenn entweder das eine oder das andere der in der Röstung begriffenen Schwefelmetalle auf einer hohen Schwefelungsstufe steht, oder wenn von der im Roste frei werdenden schwefligen Säure ein Theil in Schwefelsäure und Schwefeldampf zerfällt. Enthalten die Erze und Hüttenproducte neben Schwefelmetallen auch Schwefelarsenmetalle oder Arsenmetalle, so entweicht neben den Säuren des Schwefels auch arsenige Säure und Arsensuboxyd. Fehlt es an gehörigem Luftzutritt, so bilden sich leicht Dämpfe von

Schwefelarsen, die sich rasch condensiren. Sind die zu röstenden Schwefel- und Arsen-Metalle nicht frei von Schwefelantimon, so entweicht ein Theil des Antimons als antimonige Säure (Antimonoxyd). Unter gewissen Umständen können, wie wir bei den Beispielen über das Rösten von Erzen und Hüttenproducten in freien Haufen und Stadeln (S. 179 etc.) kennen gelernt haben, sich auch Metalle und Schwefelmetalle verflüchtigen, wie namentlich Quecksilber, welches, wenn es an Schwefel gebunden ist, bei hinreichend starkem Luftzutritt in schweflige Säure und Quecksilberdampf zerfällt; ferner Zink, wenn auf Zinkoxyd bei hoher Temperatur gewisse Gase reducirend einwirken; sowie auch Schwefelblei, Schwefelantimon, Schwefelquecksilber, wenn es an atmosphärischer Luft zur Oxydation mangelt. Bei einer oxydirenden Röstung kann ein Theil des Silbers als Oxyd verflüchtigt werden, wenn die Röstung locker liegender silberhaltiger Substanzen in einem Flammofen bei hoher Temperatur und starkem Zutritt von atmosphärischer Luft erfolgt. Bei einer reducirenden Röstung können sich Dämpfe von metallischem Arsen und Arsensuboxyd entwickeln. Bei einer chlorirenden Röstung endlich, können neben schwefliger Säure, arseniger Säure und Arsensuboxyd auch Chlorgas, gasförmige Chlorwasserstoffsäure, Chlorschwefel und verschiedene Chlormetalle in grösserer oder geringerer Menge, namentlich Chloreisen, Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, Chlorkadmium, Chlorblei, Chlorwismuth, Chlorkupfer, Chlorsilber, Chlorarsen und Chlorantimon, verflüchtigt werden. Ausser den genannten Substanzen, welche entweder schon für sich flüchtig werden, oder sich durch andere dampfförmig aufsteigende Verbindungen zur Verflüchtigung disponiren lassen, werden auch feine Erz- und Productentheile durch den Luftzug mit fortgenommen.

Die bei den Röstprozessen flüchtig werdenden Substanzen lassen sich also, ihrer physischen und zugleich chemischen Beschaffenheit nach, wie folgt eintheilen.

1) In gasförmige Körper: dahin gehören neben den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials (Kohlensäure — seltener Kohlenoxydgas —, Wassergas und Stickstoff der atmosphärischen Luft), hauptsächlich schwefligsaures Gas (schweflige Säure), Chlorgas und Chlorwasserstoffgas (Chlorwasserstoffsäure).

2) In dampfförmige Körper, diese zerfallen aber wieder

a) in einfache dampfförmige Körper, als: Schwefel, Arsen, Quecksilber und Zink, welche, mit Ausnahme des Quecksilbers, in heissem Zustande beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft sofort Sauerstoff aus derselben aufnehmen und sich chemisch verändern.

b) in zusammengesetzte dampfförmige Körper, und zwar

α) in Schwefelmetalle, als: Schwefelblei (durch Einwirkung von atmosphärischer Luft leicht in schwefelsaures und kohlensaures Bleioxyd übergehend), Schwefelantimon (sich leicht in schweflige Säure und antimonige Säure [Antimonoxyd] umändernd), und Schwefelquecksilber (ebenfalls leicht zersetzbar in schweflige Säure und Quecksilberdampf).

β) in Chlorschwefel und in Chlormetalle, als: Anderthalb-Chloreisen (Eisenchlorid), Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, Chlorkadmium, Chlorblei, Chlorwismuth, Halb-Chlorkupfer (Kupferchlorür) und Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid), Chlorsilber, Chlorarsen und Chlorantimon.

γ) in Metalloxyde, als: Silberoxyd (welches bei niederer Temperatur seinen Sauerstoff abgiebt und sich in metallisches Silber verwandelt), Arsensuboxyd und Antimonoxyd (s. antimonige Säure).

δ) in Säuren, als: Schwefelsäure, arsenige Säure, antimonige Säure und Molybdänsäure.

3) In pulverförmige Körper, als: höchst fein zertheilte Erze und Productentheile aus allen Stadien der Röstung.

Da die bei Röstprozessen flüchtig werdenden, soeben nach ihrer physischen und chemischen Beschaffenheit der Reihe nach aufgestellten einfachen und zusammengesetzten Körper, in Bezug auf ihre Flüchtigkeit, sich ganz verschieden verhalten, indem einige derselben sich entweder gar nicht, oder nur schwer, und auch nur erst dann condensiren lassen, wenn zugleich eine Zersetzung damit verbunden ist, während andere weniger schwer, und wieder andere leicht condensirt werden können: so lassen sich diese Körper behufs ihrer relativen Condensationsfähigkeit in folgende drei Gruppen theilen.

Erste Gruppe, schwer condensirbare Körper. Diese Gruppe wird gebildet von folgenden gas- und dampfförmigen Säuren und Chlorverbindungen als: schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorschwefel, Chlorarsen und Chlorantimon.

Zweite Gruppe, minder schwer condensirbare Körper. In diese Gruppe gehören folgende einfache und zusammengesetzte dampfförmige Körper, als: Schwefel, Arsen, Schwefelarsen, Arsensuboxyd und arsenige Säure, Quecksilber und Schwefelquecksilber, Zink und Zinkoxyd, Schwefelblei und Bleioxyd (letzteres theils frei, theils an Schwefelsäure, theils an Kohlensäure gebunden), Schwefelantimon und antimonige Säure (Antimonoxyd), Molybdänsäure, Silberoxyd, sowie die flüchtigen Chlormetalle von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Kupfer und Silber.

Dritte Gruppe, leicht condensirbare Körper. In diese Gruppe gehören vorzugsweise die mechanisch durch den Luftstrom oder durch lebhaft aufsteigende Dämpfe mit fortgerissenen feinen Erz- und Productentheile aus den verschiedenen Stadien der Röstung.

Die Condensation der bei Röstprozessen flüchtig werdenden Substanzen ist aus zweierlei Gründen wünschenswerth: 1) um einige auf die in der nächsten Umgebung der Hüttenwerke befindliche Vegetation nachtheilig einwirkenden Körper entweder gar nicht in die Atmosphäre übergehen zu lassen, oder sie so zu zersetzen, dass sie als unschädlich zu betrachten sind und 2) um die noch nutzbaren Metalle oder deren Oxyde nicht verloren gehen zu lassen.

I. Condensation der, bei Röstprozessen flüchtig werdenden, schwer condensirbaren Körper.

Was zunächst die zur ersten Gruppe gehörigen gas- und dampfförmigen Körper betrifft, welche bei Röstprozessen gebildet werden und sich mit einer grossen Menge unzersetzt gebliebener atmosphärischen Luft verflüchtigen, so steht unter diesen in quantitativer Hinsicht die schweflige Säure oben an; weshalb dieselbe auch in Gemeinschaft mit der gewöhnlich

in geringerer Menge frei werdenden wasserfreien Schwefelsäure (die aus der Luft Wasser absorbirt) nachtheilig auf die Vegetabilien einwirkt, sobald sie nicht hoch genug in die Atmosphäre übergeführt wird; und diese Einwirkung tritt um so deutlicher hervor, je schwerer und feuchter die Luft ist, oder die Vegetabilien mit Thau belegt sind und hierauf von der Sonne beschienen werden. Die andern zu dieser Gruppe gehörigen gas- und dampfförmigen Körper, als Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorschwefel, Chlorarsen und Chlorantimon, machen in der Regel nur einen geringen Bestandtheil aus, und vertheilen sich in diesem Falle in der Atmosphäre so, dass sie als unschädlich betrachtet werden können. Wir haben also von den zur ersten Gruppe gehörigen gas- und dampfförmigen Körpern hauptsächlich die schweflige Säure und die Schwefelsäure ins Auge zu fassen.

Condensation der schwefligen Säure und der Schwefelsäure.

In der Regel sucht man die schweflige Säure, sobald man die Röstung nicht einer Darstellung von Schwefelsäure wegen unternimmt, mit der zugleich in geringer Menge flüchtig werdenden wasserfreien Schwefelsäure durch möglichst hohe Essen in die Atmosphäre überzuführen; allein, abgesehen davon, dass dies bei schwerer feuchter Luft noch kein ganz sicheres Mittel ist, diese Säure für die Vegetation vollkommen unschädlich zu machen, und zwar um so weniger, als die schweflige Säure sich, wie es scheint, in der Wassergas enthaltenden Atmosphäre zum Theil selbst in Schwefelsäure umändert, so lassen sich auch nicht überall, wo beide Säuren flüchtig werden, wie z. B. in Röststätten, hohe Essen anbringen; es müssen daher andere Mittel angewendet werden, durch die man so weit als möglich zum Ziele gelangt.

Nach *Gurlt* [1]) wendet man auf den *Llanelly-copper-works*, zur Erreichung dieses Zieles, ein sehr einfaches aber erfolgreiches Verfahren an. Es besteht dasselbe darin: dass man die

1) Dessen Bemerkungen über die neueren Fortschritte des Kupferhüttenprozesses in England. Berg- u. hüttenm. Zeitung, 1852, S. 324.

aus den Flamm-Röstöfen entweichenden heissen gasförmigen Verbrennungsproducte, des in Steinkohlen bestehenden Brennmaterials, nebst den bei der Röstung entstehenden sauren Gasen und Dämpfen in langen, mit hohen Essen in Verbindung stehenden, Flugstaub-Kanälen, zwischen mehreren Schichten von stets feucht gehaltenen Cyndern (welche durch die Zwischenräume des Rostes der Flamm-Schmelzöfen fallen, und hauptsächlich aus Coaks mit verschlackten Aschentheilen bestehen) hindurch streichen lässt.

Man ist dabei im Stande, stets einen für die Röstöfen hinreichenden Zug zu erhalten, und doch die schädlichen Gase und Dämpfe, welchen von den porösen Coaks eine sehr grosse Condensationsfläche geboten wird, in dem Grade aus den unschädlichen gasförmigen Verbrennungsproducten zu entfernen, dass man fast unmittelbar hinter diesen Condensationsvorrichtungen ohne Beschwerde in den Zugkanälen athmen kann. — Wie man das saure Wasser unschädlich macht, oder zu was man es verwendet, ist nicht angegeben.

In der Fabrik chemischer Producte zu Saint-Roche-les-Amiens leitet man die schwefligsauren und salzsauren Gase, ehe sie in die Esse gelangen, erst durch eine Reihe grosser Flaschen und wendet als Absorbtionsmittel Kalk an.[1]) Ob sich dieses Mittel auf Hüttenwerken, wo in einem Tage mehrere hundert Centner Erz geröstet werden, ebenfalls mit Vortheil in Anwendung bringen lassen dürfte, scheint aus verschiedenen Gründen, die sehr nahe liegen, etwas zweifelhaft.

Diejenigen Mittel, welche zur Umänderung der schwefligen Säure in Schwefelsäure oder zur Reduction der schwefligen Säure zu Schwefel behufs einer Condensation im Grossen, Berücksichtigung verdienen, ergeben sich aus folgendem Verhalten der schwefligen Säure.

a) Schweflige Säure wird durch Stickstoffoxydgas oder durch Dämpfe von Salpetersäure unter Beihilfe von atmosphärischer Luft und Wasserdampf in Schwefelsäure umgeändert.

b) Schweflige Säure wird durch Contact mit starren glühenden Substanzen, bei Zutritt von atmosphärischer Luft, auf Kosten derselben in Schwefelsäure umgewandelt.

---

1) *Annales des mines*, Serie 5, Tome VI, pag. 100; auch *Dingler*'s polytechn. Journal, Bd. CXXXVI, S. 129.

c) Schweflige Säure wird durch Schwefelwasserstoff so zerlegt, dass sich, unter Bildung von Wasser, Schwefel ausscheidet.

d) Schweflige Säure über glühende Kohlen geleitet, ändert sich unter Bildung von Kohlensäure in Schwefeldampf um.

Ausser den, aus dem vorstehenden Verhalten der schwefligen Säure sich ergebenden Mitteln, giebt es zwar noch andere Mittel, die schweflige Säure zu zersetzen; die mir bis jetzt bekannten sind aber alle von der Art, dass sich im Grossen eine Anwendung von ihnen entweder gar nicht, oder nur sehr schwer würde machen lassen. — Gehen wir die angedeuteten Mittel einzeln durch, und prüfen dieselben, in wie weit sie sich bei Röstprozessen im Grossen zur Zersetzung der schwefligen Säure und zur Condensation der dabei entstehenden Producte anwenden lassen, so haben wir

a) die Umänderung der schwefligen Säure durch Stickstoffoxydgas unter Beihilfe von atmosphärischer Luft und Wasserdampf zu betrachten. Dieses Mittel ist schon längst angewendet worden, um aus der durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von Schwefelkies oder Zinkblende, sich bildenden schwefligen Säure in, aus Bleiplatten zusammengelötheten Verdichtungsräumen — den sogenannten Schwefelsäure-Kammern — wasserhaltige Schwefelsäure darzustellen.

Zur Röstung des Schwefelkieses wendet man theils Schachtöfen, theils auch kleine Flammöfen an. Schachtöfen sind insofern zweckmässig, als die Kiese, wenn die Röstung einmal eingeleitet ist, dieselbe in Folge der bei der Oxydation frei werdenden Wärme, ohne Anwendung von Brennmaterial von selbst fortschreitet, und es nur in gewissen Zeitperioden eines Ausziehens der durchgerösteten Stücke (der Abbrände) und eines Aufgebens frischen Kieses bedarf. Am Unterharz benutzt man auch zur Darstellung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure, die daselbst vorkommenden Kupferkiese. Da diese Kiese ihrer Zugutmachung auf Silber und Kupfer wegen einer Röstung unterworfen werden müssen, so wendet man dazu kleine englische Schachtöfen an, weil dieselben nach *Kerl*[1]) in Bezug auf

1) Dessen Rammelsberger Hüttenprozesse, Clausthal 1854.

Brennmaterialersparniss und zweckmässige Nutzbarmachung des Schwefels als schweflige Säure zur Schwefelsäure-Fabrikation sehr günstige Resultate geben. Zinkblende lässt sich dagegen zur Gewinnung von Schwefelsäure wieder besser in solchen Oefen rösten, die mit einem Röstraume versehen sind, welcher entweder eine Muffel bildet, oder der in mehrere Abtheilungen getheilt ist, in beiden Fällen aber von aussen geheizt wird (S. 144).

Wie die bei der Röstung des Kieses oder der Zinkblende sich bildende schweflige Säure in die Bleikammern geleitet und in denselben in Schwefelsäure umgeändert wird, findet sich in den neueren Lehrbüchern der chemischen Technologie so speciell beschrieben, dass es ganz überflüssig erscheinen würde, wenn hier näher darauf eingegangen werden sollte.

Es entsteht aber die Frage: lässt sich dieses Mittel bei allen Röstprozessen, wo schweflige Säure in ziemlich bedeutender Menge entwickelt wird, zur Verhütung des oben beregten Uebelstandes und zugleich zur Gewinnung von Schwefelsäure mit Vortheil anwenden? — Die Antwort hierauf kann zwar nicht absolut verneinend ausfallen; doch wird dieses Mittel für vorliegenden Zweck aber immer nur dann zu wählen sein, wenn sich kein einfacheres anwenden lässt; auch wird sich überhaupt dasselbe nur in einem etwas beschränkten Maasse mit Vortheil anwenden lassen: 1) weil die zu röstenden Erze und Hüttenproducte öfters bedeutende Mengen von Arsen etc. enthalten, und man daher eine sehr unreine Schwefelsäure erzeugen würde, zu deren Reinigung ein besonderer Kostenaufwand erforderlich wäre, wenn man dergleichen Erze und Producte nicht ausschliessen wollte; und 2) weil die Röstung ihrem Zwecke entsprechend, theils in Flammöfen von verschiedenen Dimensionen, theils in freien Haufen, theils in Stadeln geschieht, und deshalb die Verbindung dieser Röstapparate und resp. Röststätten mit den Bleikammern, mit Umständen und Schwierigkeiten, ja wohl gar mit einem Umbau mehrerer Röstöfen und Röststadeln, verknüpft sein würde, wenn bei einem schon längst bestehenden Hüttenwerke mit einem Male die Einrichtung getroffen werden sollte, alle bei den Röstprozessen sich entwickelnde schweflige Säure und Schwefelsäure für die Vegetation ganz unschädlich zu machen. — Auch würde eine solche Einrichtung, verbunden mit theilweiser

kostspieliger Veränderung der Röstapparate, nicht zu umgehen sein, wenn das Verlangen zur Unschädlichmachung der schwefligen Säure nur auf die Sommermonate eines jeden Jahres gestellt würde. — Bei einem neuen Hütten-Etablissement würde man dagegen, sobald die Erze von einer solchen Beschaffenheit sind, dass die bei der Röstung derselben sich entwickelnde schweflige Säure nicht zu unrein ausfällt, sogleich auf eine Gewinnung von Schwefelsäure Rücksicht nehmen, und die Röstapparate dem Zwecke entsprechend dazu herstellen, d. h. man würde die Flamm-Röstöfen sowohl, als auch die Rösthaufen und Röststadeln einander, soweit es sich ohne Raumbeschränkung thun liesse, möglichst nahe rücken, und durch Kanäle mit Bleikammern und diese mit hinreichend hohen Essen in Verbindung setzen. Den Röstöfen würde man allerdings zur möglichst vollständigen Umänderung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, eine solche Einrichtung zu geben haben, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials für sich abziehen könnten und nicht mit in die Bleikammern zu gelangen brauchten; man würde also, wenn es der Zweck der Röstung und die Beschaffenheit der Erze gestattete, Muffel-Röstöfen anwenden. Die Rösthaufen und Röststadeln würden in einer oder zwei Reihen neben einander anzulegen und zur Ableitung der, sich aus jedem mit den nöthigen Luftkanälen versehenen und mit Röstkläre gehörig gedeckten Haufwerke entwickelnden, schwefligen Säure so einzurichten sein, dass sich unter jeder Reihe ein, wo möglich aus Schlackenziegeln oder Schlackenwerkstücken, gemauerter Kanal befände, der mit den Bleikammern in Verbindung stände, und jeder einzelne Rösthaufen in seiner Mitte, sowie jede einzelne Stadel an der Seite einen gemauerten, so weit als nöthig, durchbrochenen Schacht hätte, der in dem unterirdischen Kanal mündete und daher oben abgedeckt wäre; auf welche Einrichtung wir sub b specieller zurückkommen werden.

Verlassen wir dieses Mittel, die schweflige Säure in Schwefelsäure umzuändern, und gehen zu einem andern über, so wissen wir

b) dass schweflige Säure durch Contact mit starren glühenden Substanzen bei Zutritt von atmosphärischer Luft, auf Kosten derselben sich in Schwefelsäure um-

wandelt. Auf dieses Verhalten gründet sich das Verfahren von *W. Petrie* (Patent für England vom 1. Novbr. 1852)[1] aus der durch Verbrennen von Schwefel sich bildenden schwefligen Säure concentrirte Schwefelsäure darzustellen; nur mit dem Unterschiede, dass die Contactsubstanzen nicht ganz glühend heiss angewendet werden. — Der Apparat zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure besteht in einer hohlen Säule, die aus aufeinander gestellten Cylindern von geeigneter Thonwaare oder von glasirtem Eisen gebildet und an derjenigen Stelle, wo sie sehr heiss wird, mit Mauerwerk umgeben ist. Die Säule ist mit rundlichen Kieselsteinen gefüllt. Am obern Ende derselben befindet sich ein Behälter mit Wasser. Dieser Behälter hat einen Boden aus poröser Thonmasse, der an der untern Seite gekerbt ist, so dass das durch den porösen Boden dringende Wasser möglichst gleichmässig heruntertropft, und sich über der Oberfläche der Kieselsteine vertheilend, in der Säule heruntersinkt. Durch eine, im untern Theile der Säule befindliche Oeffnung dringt Luft ein und steigt, sich zwischen der Kieselsteinmasse vertheilend, in der Säule aufwärts. Etwa 6 Fuss höher strömen die vom Schwefelofen kommenden, schweflige Säure und Luft enthaltenden, über 300° Cels. heissen Gase ein, wozu an dieser Stelle die Säule einen etwas grössern Durchmesser hat, und ringsherum ein freier Raum bleibt, damit die Gase von allen Stellen aus sich in die Kieselsteinmasse vertheilen können. Die Kieselsteinschicht erstreckt sich von hier aus noch etwa 60 Fuss höher. Die sich nun durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft bildende Schwefelsäure wird von dem herabsickernden Wasser aufgenommen. Ein Theil dieses Wassers wird bei weiterem Niedergange durch die Hitze der Gase verdampft. Die Zuleitung von Luft soll theils zur Oxydation der schwefligen Säure, theils auch dazu dienen, die Schwefelsäure, welche durch die Gase sehr erhitzt ist, auf ihrem Wege durch den untersten Theil des Apparates abzukühlen. Ganz unten am Fusse der Säule fliesst die Schwefelsäure ab, die nach *Petrie* sogleich zum Verkauf fertig, also ganz concentrirt ist. Die von schwefliger Säure befreiten Gase werden

---

1) Lond. Journal, Febr. 1855, p. 81, und Polytechn. Centralblatt, 1855, Lief. 9, S. 551.

mittelst eines Saugapparates oben in der unmittelbaren Nähe des Wasserbehälters durch eine Oeffnung aus der Säule herausgezogen.

Ob sich ein derartiger ziemlich complicirter Apparat auch in solchen Fällen würde mit Vortheil in Anwendung bringen lassen, in welchen es hauptsächlich nur darauf ankommt, die bei Röstprozessen in grosser Menge in die Atmosphäre übergehende schweflige Säure durch Umänderung in Schwefelsäure condensirbar zu machen, dürfte wohl insofern zu bezweifeln sein, als man es hier neben schwefliger Säure öfters noch mit Dämpfen verschiedner andrer Substanzen und einem Uebermaass von unzersetzter atmosphärischer Luft zu thun hat, ausserdem auch bei der Beschaffenheit des Apparates, der Röstprozess leicht beeinträchtigt werden könnte.

Ein anderes Verfahren die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, welches ebenfalls hierher gehört, ist von *William Hunt* in Vorschlag gebracht worden (Patent für England am 16. Aug. 1853) [1]).

Der Patentinhaber nimmt an, dass die bei der Röstung von Schwefelkies sich bildende schweflige Säure, wenn sie mit überschüssiger atmosphärischer Luft durch einen langen erhitzten Kanal ziehe, Sauerstoff absorbire, und sich zum Theil in Schwefelsäure umwandele, und dass die Aufnahme von Sauerstoff befördert werde, wenn man den Kanal mit Kieselsteinen oder Bimssteinstücken fülle; man brauche dann weniger Salpeter zur vollständigen Umänderung der schwefligen Säure in Schwefelsäure anzuwenden. Er hat daher einen Ofen construirt, ähnlich dem eines gewöhnlichen Röstofens, dessen Heerd mehr lang als breit, und mit einem doppelten Gewölbe so versehen ist, dass beide Gewölbe einen gewissen Abstand von einander haben und daher einen Kanal bilden, der vom Röstraume aus erhitzt wird. Dieser Kanal steht mit dem einen Ende mit dem Röstraume, und mit dem anderen Ende mit Bleikammern in Verbindung, wie solche zur Schwefelsäurefabrikation angewendet werden; es muss also die schweflige Säure mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials und der überschüssigen

---

1) Lond. Journal, Juli 1854, p. 37; auch Polytechn. Centralblatt, 1855, Lief. 1, S. 40.

atmosphärischen Luft zuerst diesen Kanal durchstreichen, ehe sie in die Bleikammern abziehen kann.

Ein anderer Vorschlag von *Hunt* besteht darin: die mit atmosphärischer Luft gemengte schweflige Säure durch mit Coaksstücken oder Kieselsteinen gefüllte thurmartige Räume zu leiten, in welche beständig Schwefelsäure, die salpetrige Säure enthält, heruntertröpfelt. Die schweflige Säure verwandelt sich dabei auf Kosten der salpetrigen Säure in Schwefelsäure, während durch den Sauerstoff der Luft die salpetrige Säure regenerirt wird, und wiederholt dieselbe Wirkung ausübt, so dass auf diese Weise die Bleikammern gänzlich entbehrt werden können.

Bei der Annahme, dass das von *W. Hunt* zur Umänderung der schwefligen Säure in Schwefelsäure in Vorschlag gebrachte Verfahren, „die gasförmigen Röstproducte des Schwefelkieses vom Röstraume eines Flamm-Röstofens aus durch einen erhitzten mit Contactsubstanzen angefüllten Kanal, und von diesem aus in Bleikammern zu leiten,“ auch demjenigen Zwecke entsprechen werde, den wir hier vorzugsweise verfolgen, kommt nun aber in Frage, wie die Einrichtung beim Rösten in freien Haufen und in Stadeln zu treffen wäre, ohne dass zum Erhitzen der Contactsubstanz besonderes Brennmaterial erforderlich ist.

Was zunächst die bei der Haufen-Röstung zu treffende Einrichtung anlangt, so dürfte nur in der Mitte eines jeden Haufens ein durchbrochener, runder, sechs- oder achteckiger, gemauerter Schacht angebracht werden, der oben abgedeckt ist und unten mit einem gemeinschaftlichen Abzugskanal (wie sub a, S. 331) in Verbindung steht, um welchen Schacht herum man einen 20 bis 24 Zoll dicken Mantel von gebranntem Quarz oder gebranntem Kieselthon (unbrauchbar gewordene feuerfeste Thonziegel), in Bruchstücken von circa 2 Cubikzoll Grösse, als Contactsubstanz anschüttete, während das zu röstende Haufwerk aufgeschichtet (aufgelaufen) und an der Sohle mit engen Kanälen zur Regulirung des Luftzuges (ähnlich wie S. 46 Fig. 11) versehen wird. Um einen solchen Mantel von gleicher Dicke, und ohne dass von der zu röstenden Substanz einzelne Stücke mit unter den Quarz oder den Kieselthon kommen, während des Aufschichtens des Haufens leicht um den durchbrochenen Schacht herum anschütten zu können, würde man sich am ein-

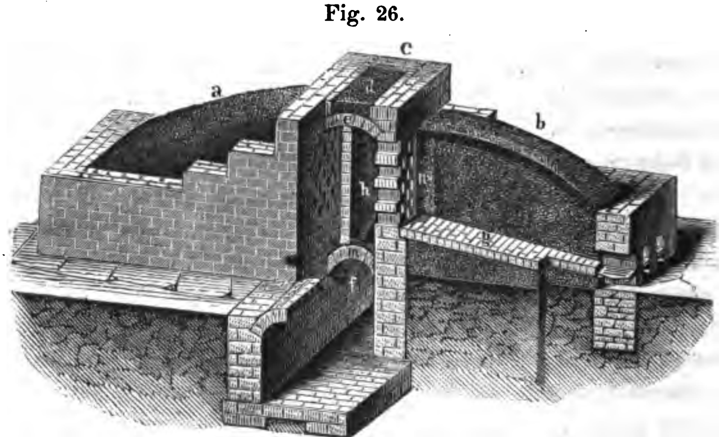
fachsten zweckentsprechend gebogener Schützen von starkem Eisenblech bedienen, die man senkrecht mit dem nöthigen Abstand vom Schachte neben einander aufstellte, und während der Haufen an Höhe zunimmt, nach und nach in senkrechter Stellung so weit als gerade nöthig, in die Höhe zu ziehen, und endlich, wenn der Haufen die vorgeschriebene Höhe erreicht hat, dieselben ganz zu entfernen hätte; worauf dann der Haufen mit Röstkläre dicht abzudecken wäre. Der unter mehreren freien Haufen sich hinziehende Abzugskanal würde, wenn man beabsichtigt alle schweflige Säure in Schwefelsäure umzuändern (was indessen bei der bedeutenden Verdünnung der schwefligen Säure mit atmosphärischer Luft etwas kostspielig sein dürfte), mit Bleikammern und einer Esse, oder, wenn nur derjenige Theil der Schwefelsäure verdichtet werden soll, welcher durch Contact aus schwefliger Säure gebildet wird, mit einem grösseren, aus Schlackenwerkstücken [1]) gemauerten, und durch senkrecht aufgestellte Gitter von Bleidraht in mehrere Abtheilungen getheilten Raum, und einer Esse in Verbindung zu bringen sein. Die Sohle dieses Raumes wäre mit zusammengelötheten Bleiplatten zu belegen; auch wären diejenigen Platten welche sich an die Seitenwände des Raumes und an den Kanal anschliessen, unterm rechten Winkel circa 6 bis 8 Zoll aufwärts zu biegen und auf den Fugen ebenfalls zu löthen, sodass das Ganze die Gestalt einer Pfanne erlangte. Damit sich nun aber die durch Contact gebildete Schwefelsäure auch leicht condensiren könnte, würde man die aus Bleidraht bestehenden Gitter oder Scheidewände des Condensationsraumes durch von aussen auftröpfelndes Wasser gehörig feucht erhalten, und dazu das unten in der

1) Auf den Freiberger Hütten werden die Schlackenziegel (Schlackenwerkstücke) aus den beim Flammofen-Schmelzprozesse fallenden Schlacken gefertigt, und zwar von verschiedener Form und Grösse auf folgende Weise: Die Schmelzer stellen mehrere gusseiserne Formen, die aus einzelnen Theilen oder Platten zusammengesetzt werden, vor dem Flamm-Schmelzofen in einer Reihe neben einander auf, und, während sie die flüssige Schlacke von dem auf dem Schmelzheerde befindlichen, specifisch schwereren Producte (dem Rohsteine) vermittelst einer eisernen Krücke abziehen, leiten sie die reinste davon hinein und lassen dieselbe darin erstarren. Dergleichen Ziegel müssen aber noch warm vermauert werden, weil, wenn sie in heissem Zustande aus der Form genommen werden und frei liegend rasch erkalten, wegen ihres hohen Gehaltes an Eisenoxydul, leicht Risse bekommen oder durch Abspringen einzelner Ecken und Kanten unbrauchbar werden.

Bleipfanne sich ansammelnde und durch einen bleiernen Ablasshahn wieder nach aussen abfliessende saure Wasser so lange benutzen, bis dasselbe die, zur weitern Concentration durch Abdampfen, erforderliche Menge von Schwefelsäure aufgenommen hätte.

Was ferner die Röststadeln betrifft, so würden diese wie sub a (S. 331) in Vorschlag gebracht worden, auch hier in einer oder zwei Reihen neben einander anzulegen sein. Fig. 26

Fig. 26.



giebt ein Bild von einer der beiden unmittelbar aneinander angebauten Doppelstadeln, welche im Herbste vorigen Jahres bei der Halsbrückner Schmelzhütte, behufs einer Umänderung der, beim Rösten oder Zubrennen von Rohstein sich entwickelnden schwefligen Säure in Schwefelsäure, aus Schlackenziegeln (Schlackenwerkstücken) neu hergestellt, gut verankert und vorläufig durch einen kurzen Kanal mit einer 32 Fuss hohen Esse in Verbindung gesetzt worden sind. Die Einrichtung dieser Stadeln ist im Allgemeinen dieselbe, wie die Fig. 14 S. 52 beschriebene; nur findet der Unterschied statt, dass die gas- und dampfförmigen Röstproducte nicht unmittelbar aus dem in der Röstung begriffenen Haufwerke (dem Roste) von oben in die Atmosphäre entweichen, sondern seitwärts in einen Schacht strömen, dessen langen Seiten mit vielen Oeffnungen versehen sind, und aus diesem in einen gemauerten Kanal gelangen, an welchen sich, wie bereits erwähnt, eine Esse anschliesst. Jede

Stadel ist im Lichten 18 Fuss lang, 12 Fuss breit und so eingerichtet, dass sie gegen 1500 Centner Rohstein in Form kleiner Bruchstücke fassen kann; wobei das Haufwerk, welches dicht mit Röstkläre gedeckt wird, die Gestalt von *a* oder *b* in Fig. 26 bekommt. Die beiden sich einander gegenüber liegenden Stadeln haben einen gemeinschaftlichen Schacht *c*, welcher oben mit einem Gewölbe *e* geschlossen und noch mit Schutt *d* abgedeckt ist; er ist im Lichten 12 Fuss lang, 5 Fuss weit, und, incl. des mit ihm unmittelbar in Verbindung stehenden Kanals *f*, der daselbst offen, nach aussen hin aber überwölbt, und 8 Fuss hoch ist, 22 Fuss tief. Jede der beiden langen Seiten des Schachtes ist von der Stadelsohle *g* aus, bis in die Nähe des Gewölbes *e* so aufgemauert, dass zwischen je zwei Werkstücken ein freier Raum von 12 Zoll Höhe und 3 Zoll Weite geblieben ist und somit Oeffnungen entstanden sind, die, wenn die Stadel leer ist, durch gebrannte Mauerziegel zugesetzt werden können. Dieser Schacht ist der Länge nach durch eine 1 Fuss dicke Scheidewand *h* in zwei gleiche Theile getheilt, welche bis an den Kanal *f* reicht, wo sie auf zwei gemauerten Bögen aufruhet, die ihre Widerlager auf drei anderen, in dem offnen Theile des Kanals angebrachten, 2—3 Fuss breiten Bögen finden, von denen der mittelste, welcher eine Breite von nur 2 Fuss hat, in Fig. 26 zu sehen und mit *m* bezeichnet ist, so dass die Gase und Dämpfe von beiden Stadeln unbehindert in den Kanal gelangen können. Um der schwefligen Säure, während sie in heissem Zustande sich aus dem Roste nach dem Schachte begiebt, Gelegenheit zu verschaffen, sich durch Contact auf Kosten der im Uebermaass mit ihr gemengten, unzersetzt gebliebenen atmosphärischen Luft in Schwefelsäure umzuändern, führte man an jeder der durchbrochenen Seiten des Schachtes, die als Rückseite der betreffenden Stadel zu betrachten ist, eine 20 Zoll dicke Wand *n* von gebranntem Quarz in Form von Bruchstücken so auf, dass unmittelbar an die Oeffnungen hinreichend grosse, nach vorn zu aber solche Bruchstücke zu liegen kamen, deren Grösse nur etwa 2 Cubikzoll betrug. Diese Wand führte man gleichzeitig mit auf, während das zu röstende Product in die Stadel gestürzt, oder überhaupt die Stadel besetzt wurde, und bewirkte die Regelmässigkeit der Aufführung dadurch, dass man Schützen von starkem Eisenblech mit 20 Zoll Abstand von

der durchbrochenen Rückwand der Stadel senkrecht einsetzte, dieselben aber nach und nach höher und endlich ganz herauszog. Das zu röstende Haufwerk sowie die Quarzwand (die Contactsubstanz) überdeckte man hierauf 6 Zoll dick mit Röstkläre so dicht, dass alle Gase und Dämpfe, welche während einer solchen Röstung sich entwickeln, gezwungen wurden durch die poröse Quarzwand in den Schacht und in den mit demselben verbundenen Kanal nach der Esse abzuziehen; wobei zugleich ersterer Gelegenheit gegeben wurde schwache Glühhitze anzunehmen.

Die Menge der Schwefelsäure, welche aus der bei der Röstung sich bildenden schwefligen Säure durch Contact auf Kosten der unzersetzt durch den Rost (durch das im Rösten begriffene Haufwerk) strömenden atmosphärischen Luft gebildet wird, kann sowohl bei der Haufen- als Stadel-Röstung bedeutend sein, sobald die Bedingungen erfüllt werden, unter welchen eine solche Umänderung überhaupt erfolgt. Diese Bedingungen sind vorzugsweise nachstehende:

1) Muss die frei werdende schweflige Säure, ehe sie an die Contactsubstanz gelangt, Gelegenheit haben sich mit atmosphärischer Luft in hinreichender Quantität sehr gut zu vermengen. (Diese Bedingung wird leider häufig im Uebermaass erfüllt, indem die aus den Rösthaufen und Röststadeln entweichenden Gase oft 80 % und noch mehr unzersetzte atmosphärische Luft enthalten). Ein zu grosser Ueberschuss von Luft ist möglichst zu vermeiden, weil sonst zu wenig schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt wird.

2) Muss die Contactsubstanz den durchziehenden Gasen möglichst viel Oberfläche, und zwar von rauher Beschaffenheit, darbieten; es dürfen also die Quarz- oder stark gebrannten Kieselthon-Bruchstücke nicht zu gross sein; doch dürfen sie auch wieder nicht zu klein angewendet werden, weil sie sonst den Gasen den Durchgang erschweren; die Grösse von circa 2 Cubikzoll scheint am passendsten zu sein.

3) Muss die Contactsubstanz, wenn die Röstung im vollen Gange ist, wenigstens eine dunkle Rothglühhitze besitzen; die Gase müssen also heiss genug sein, um den Quarz oder Kieselthon in diesen Zustand versetzen zu können. Diese Bedingung setzt voraus:

4) dass die Röstung (die Oxydation) in der Weise von statten geht, dass die Gase gehörig erhitzt werden; — dass also weder zu viel noch zu wenig atmosphärische Luft von aussen in das zu röstende Haufwerk eindringt. Auch setzt sie noch voraus:

5) dass die Gase keinen zu langen Weg zu passiren haben und auf demselben keine Gelegenheit finden sich abzukühlen, ehe sie an die Contactsubstanz gelangen; — es darf also ein Rösthaufen bei einer gewissen Höhe keinen zu grossen Durchmesser, und eine Röststadel im Verhältniss zu ihrer Breite keine zu bedeutende Länge besitzen.

Werden diese Bedingungen alle erfüllt, so wird auch von der bei der Röstung sich bildenden schwefligen Säure, wenn der Oxydationsprozess einmal eingeleitet ist, der grösste Theil in Schwefelsäure umgeändert, während Dämpfe von Schwefel und Arsen oder Arsensuboxyd in schweflige und resp. arsenige Säure übergehen. Ein an der Muldner Hütte bei Freiberg vorgenommener Versuch im Grossen, mit einem aus Rohstein hergestellten und mit den nöthigen Luftkanälen versehenen Rösthaufen, in dessen Mitte sich, wie S. 46 Fig. 11, eine durchbrochene Esse befand, die man von der Sohle bis nahe zum obersten Theile des Haufens mit einem 20 Zoll dicken Mantel von Quarzstücken umgeben hatte, zeigte, nachdem die Röstung schon eine längere Zeit bei nur schwachem Luftzuge d. h. bei locker verschütteten Luftkanälen im Gange gewesen war, als mit Hilfe eines grössern Aspirators zweimal hintereinander einige Cubikfuss Gase und Dämpfe aus der Esse aufgefangen, dieselben, zur Absorbtion der Schwefelsäure und der schwefligen Säure durch Kaliauflösung geleitet und diese Auflösung hierauf auf ihren Gehalt an jeder der beiden genannten Säuren auf chemischem Wege untersucht wurde, dass das Gewichts-Verhältniss der Schwefelsäure zur schwefligen Säure, einmal wie 24,7 : 1 und ein andermal sogar wie 30 : 1 war, während bei starkem Luftzuge, wozu die an der Sohle des Haufens angebrachten, jedoch nicht ganz bis an den Quarz reichenden, Kanäle mehr geöffnet wurden, sich in den aufgefangenen Gasen und Dämpfen das Gewichts-Verhältniss der Schwefelsäure zur schwefligen Säure wie 1 : 4,3 ergab, und bei einem anderen Haufen mit Esse ohne Contactsubstanz das Gewichts-Verhältniss der Schwefelsäure (die sich schon im

Roste durch Contact bildet, S. 181) zur schwefligen Säure sich wie 1:8,7 herausstellte.

Im Verlaufe der 9 Wochen, als die Röstung in den an der Halsbrückner Hütte neuerbauten Stadeln, deren Einrichtung oben speciell mitgetheilt worden ist, ihren ungestörten Fortgang hatte, wurden von Zeit zu Zeit die in den Kanal übergegangenen Gase und Dämpfe ebenfalls auf chemischem Wege untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben: Im Anfange der Röstung wo die Oxydation sehr lebhaft, die Contactsubstanz aber noch nicht heiss genug war, und viel schweflige Säure entwickelt wurde, stellte sich das Gewichts-Verhältniss der Schwefelsäure zur schwefligen Säure, wie 1:1,8 heraus; in der Mitte der Röstzeit, wo die Oxydation weniger lebhaft, dagegen die Contactsubstanz wahrscheinlich heisser war als im Anfange, berechnete sich das Gewichts-Verhältniss der Schwefelsäure zur schwefligen Säure wie 1:0,9 und zu Ende der Röstzeit, wo der Rost anfing an der Oberfläche kalt zu werden, sich auch nur noch wenig gas- und dampfförmige Röstproducte entwickelten und die Contactsubstanz anfangen mochte ihre Glühhitze zu verlieren, ergab sich das Gewichtsverhältniss der Schwefelsäure zur schwefligen Säure wie 1:2,1.

Als vor Kurzem (im Monat März d. J.) der Rost geöffnet wurde, fand man, dass der Rohstein ebensoweit zugebrannt war, wie in einer Röststadel ohne Schacht (S. 52 Fig. 14); man hofft daher auch, dass er sich ebenfalls mit einem zweiten Feuer, unter Mitanwendung von etwas klaren Coaks (S. 176), wird vollständig zubrennen lassen; wobei zugleich an der Stelle des als Contactsubstanz gedienten Quarzes, versuchsweise Bruchstücke von alten feuerfesten Thonziegeln in Anwendung gebracht und von denselben eine 24 Zoll dicke Wand aufgeführt werden soll.

Was die Trennung der sich durch Contact gebildeten Schwefelsäure von der noch vorhandenen schwefligen Säure und den andern Gasen durch die (S. 335) in Vorschlag gebrachten, mit Wasser feucht zu haltenden Bleidraht-Gitter betrifft, so sollen auch hierüber, sowie überhaupt zur möglichst vollständigen Umänderung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Concentration der letzteren, die nöthigen Versuche vorgenommen werden.

Die Gebrüder *Tissier*[1]) fabriciren Aluminium in ziemlich grossem Maassstabe zu Amfreville bei Rouen. Die bei der Bereitung des Chloraluminiums im Grossen entweichenden Dämpfe werden dadurch unschädlich gemacht, dass man zwischen dem Hauptkanale, durch welchen die Säuredämpfe ziehen und der Esse der Fabrik eine Art Kalkofen anbringt, in welchem einerseits, in Folge des Zuges der Esse, die sauren Dämpfe strömen, andererseits die Flamme einer an den Kalkofen angebauten Feuerung schlägt, um den Kalk soweit zu erhitzen, dass er die Dämpfe gut absorbirt. Die Verfasser sind der Meinung, dass eine solche Vorrichtung auch bei der Sodafabrikation sich müsse in Anwendung bringen lassen, um die Salzsäure zu entfernen.

Wenn nun, wie bereits bekannt und auch durch einen Versuch im Kleinen (S. 101 sub 13) bestätigt worden ist, dass schweflige Säure, mit atmosphärischer Luft gemengt auf glühenden Kalk geleitet, sich dieselbe durch Contact auf Kosten der atmosphärischen Luft in Schwefelsäure umändert und mit dem Kalke sich zu Gyps verbindet, so fragt es sich: ob man nicht da, wo sich der Gyps als Düngemittel verwerthen lässt, dieses Mittel beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten, wobei hauptsächlich schweflige Säure entwickelt wird, ebenfalls anwenden könnte. — Auch hierüber sollen bei den Freiberger Hütten Versuche im Grossen vorgenommen werden.

Ein anderes Mittel, die bei Röstprozessen entweichenden Gase für die Vegetation unschädlich zu machen, besteht darin:

c) die gasförmige schweflige Säure durch Zuführung von Schwefelwasserstoffgas zu zerlegen, und dabei Schwefel und Wasser zu bilden. Dieses schon hier und da in Vorschlag gekommene Mittel lässt sich im Grossen ebenfalls anwenden, wenn sich Gelegenheit darbietet, zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ein, vorzugsweise aus Schwefeleisen bestehendes Hüttenproduct dazu verwenden, und die nöthige Schwefelsäure aus der bei der Röstung entstehenden schwefligen Säure billig herstellen zu können. Wendet man z. B. Rohstein an, der wie S. 84 mitgetheilt worden ist, der Hauptsache nach aus $Fe^2 S$, $Fe S$ besteht, so entwickelt sich bei der Behandlung dieses Hüttenproductes mit ungefähr 8 fach verdünnter Schwefel-

1) Cosmos. Vol. VII, p. 665.

säure, sobald dasselbe möglichst frei von Pb S ist, und auch nicht zu viel Zn S enthält, ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und freiem Wasserstoffgas. Bringt man dieses Gas — am besten gleichzeitig mit etwas Wasserdampf — mit den aus den Röstöfen oder andern Röst-Apparaten entweichenden gasförmigen Röstproducten, nachdem dieselben auf ihrem Wege etwas abgekühlt sind, in gemauerten Kanälen so zusammen, dass eine vollständige Mengung stattfindet, so tritt sofort die gasförmige schweflige Säure ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases ab und bildet Wasser, während der Schwefel von beiden Gasarten in unendlich fein zertheiltem und feuchtem Zustande ausgeschieden wird, und das freie Wasserstoffgas entweicht: denn zu 1 Aeq. schwefligsaurem Gas sind 2 Aeq. Schwefelwasserstoffgas erforderlich, wenn eine gegenseitige Zersetzung stattfinden soll, indem $SO^2 + 2HS$ in $3S$ und $2HO$ zerfallen. Die Zersetzungsproducte würden sich vielleicht in grossen Räumen, die mit einer Esse in Verbindung stehen, durch weitere Abkühlung als sogenannte „Schwefelmilch“ condensiren lassen. Enthalten die gasförmigen Röstproducte Dämpfe von Schwefelsäure eingemengt, so condensiren sich dieselben, da sie von Schwefelwasserstoffgas nicht zerlegt werden, gleichzeitig mit den Wässerdämpfen.

Obgleich Schwefelwasserstoffgas im Grossen sich aus Rohstein leicht darstellen lässt, sobald derselbe nicht zuviel andere Schwefelmetalle enthält, auch eine Beimischung von Arsenwasserstoffgas mit seiner höchst giftigen Eigenschaft, bei Anwendung zweckentsprechender Apparate, weder für die Gesundheit der Arbeiter, noch in anderer Beziehung als nachtheilig zu betrachten sein würde, man ferner Eisenvitriol in grosser Menge erzeugen, und in dem Rückstande alles im Rohsteine vorhanden gewesene Silber, Blei und Kupfer concentriren könnte: so wird sich dieses Mittel zur Unschädlichmachung der schwefligen Säure, doch nur unter gewissen Umständen z. B. wenn man es mit silberreichen Erzen und Hüttenproducten zu thun hat, bei welchen eine Verflüchtigung von Silber zu befürchten ist, im Grossen mit Vortheil in Anwendung bringen lassen, weil zur Zersetzung der schwefligen Säure eine sehr grosse Menge von Schwefelwasserstoffgas erforderlich ist, sodass man z. B. während der Abröstung von 100 Ctr. Rohstein, die doppelte Menge desselben

Productes in verdünnter Schwefelsäure auflösen müsste, wenn alle schweflige Säure durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefel umgeändert werden sollte.

Wenden wir uns, von den oben zur Berücksichtigung empfohlenen Mitteln, die bei Röstprozessen sich bildende schweflige Säure für die Vegetation unschädlich zu machen, zu dem zuletzt angegebenen, so wissen wir

d) dass wenn schweflige Säure über glühende Kohlen geleitet wird, sich dieselbe unter Bildung von Kohlensäure in Schwefeldampf umändert. Dies scheint ein Mittel zu sein, welches bei seiner Einfachheit sich im Grossen beim Rösten in Flammöfen dürfte in Anwendung bringen lassen. Es käme dabei vielleicht nur darauf an, die aus dem Röstofen durch den Fuchs desselben mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials (Kohlensäure und Wassergas), ferner dem Stickstoff der zersetzten atmosphärischen Luft, sowie der unzersetzten atmosphärischen Luft (welche den Hauptbestandtheil der gesammten Gase ausmacht) und der geringen Menge verschiedener dampfförmiger Stoffe gleichzeitig ausströmende gasförmige schweflige Säure, durch eine glühende Kohlen- oder Coaksschicht so zu leiten, dass die schweflige Säure möglichst vollständig in Schwefeldampf und die Kohlensäure, ohne dass sich Schwefelkohlenstoff bildet, in Kohlenoxydgas umgeändert, und hierauf der Schwefeldampf in hinreichend grossen gemauerten Räumen condensirt würde.

Bei den Freiberger Hütten ist ein Versuch im Grossen hierüber vorgenommen worden, und zwar auf folgende Weise: Es wurde ein englischer Flamm-Röstofen mit Gasfeuerung, durch seinen verlängerten Fuchs mit einem Reductionsofen (Reductor), dessen Einrichtung ganz ähnlich der eines Gas-Generators mit natürlichem Luftzuge war, so in Verbindung gesetzt, dass alle Gase und Dämpfe, die sich aus dem Röstofen entfernten, durch einen, über einem geschlossenen Aschenfall im untern Theile des Reductors angebrachten Rost von feuerfesten Thonsteinen, in den Reductionsraum gelangen mussten, und, nachdem sie in demselben einer reducirenden Behandluug ausgesetzt gewesen waren, in unterirdische mit einer hinreichend hohen Esse versehene Condensationsräume abzogen, wie solche als Flugstaubkammern für den betreffenden Röstofen dienen.

Der Reductor wurde, nachdem er angefeuert war, mit Coaks, in nicht zu kleinen Stücken, bis zur passenden Höhe angefüllt erhalten; wobei deutlich zu bemerken war, dass die Coaks unmittelbar über dem Roste, in Folge der vielen unzersetzten atmosphärischen Luft, mit Weissglühhitze, in den obern Schichten aber, wo die Kohlensäure in Kohlenoxydgas umgeändert wurde, mit ganz dunkler Rothglühhitze verbrannten. Der Versuch ging, sobald Coaks angewendet wurden, die nur schwer verschlackbare Asche bei ihrer Verbrennung hinterliessen, ohne irgend eine Störung bei der Röstung zu veranlassen, scheinbar gut von statten. Er wurde aber demungeachtet nur ein paar Tage ununterbrochen fortgesetzt, weil man sich während dieser Zeit überzeugte, dass die Temperatur in den Condensationsräumen so hoch stieg, dass auf eine Verdichtung von Schwefeldämpfen gar nicht gerechnet werden konnte. Dass aber während der Zeit, als der Versuch im Gange war, die bei der Röstung entstandene schweflige Säure wirklich in Schwefeldampf umgeändert wurde, davon überzeugte man sich durch eine chemische Prüfung der durch den Reductor gegangenen Gase und Dämpfe; indem mit Hilfe eines Aspirators zu verschiedenen Zeiten grössere Quantitäten derselben aufgefangen, durch Kaliauflösung geleitet, hierauf diese Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, mit Chlorgas behandelt und, nach dem Erhitzen weiter geprüft wurde, sich nur Spuren von Schwefelsäure auffinden liessen, die entweder als schweflige Säure oder als Schwefeldampf vorhanden gewesen waren; auch waren die sich in dem Aspirator angesammelten Gase frei von einem auffallenden Geruch. Da sich aber bei dieser Untersuchung kein Schwefeldampf nachweisen liess, so entstand die Vermuthung, dass derselbe sich vielleicht mit dem eisernen, glühend gewordenen Gas-Auffangungsrohre verbunden habe; es wurde deshalb der Apparat auseinander genommen, und dabei die gehegte Vermuthung vollkommen bestätigt gefunden, indem circa 6 Zoll vom Ende des eisernen Rohr's abgeschmolzen waren, und das vorhandene neue Ende auf der innern Fläche mit Schwefeleisen überzogen war.

Obgleich durch diesen Versuch sich herausgestellt hat, dass es, ohne Beeinträchtigung des Röstprozesses möglich ist, die dabei sich bildende schweflige Säure zu reduciren, so ist dieser Versuch dennoch unter Anwendung grösserer Condensatoren nicht

wiederholt worden, weil, in Folge der vielen unzersetzten atmosphärischen Luft, der Brennmaterialaufgang zu bedeutend ist, indem in 24 Stunden 48 Scheffel Coaks — also in 1 Stunde 2 Scheffel oder circa 1,6 Centner Coaks — im Reductor verbrannt werden; welcher Aufgang bei dem hohen Preise, zu welchem die Freiberger Hütten die Coaks gegenwärtig wegen des theuern Fuhrlohns noch beziehen, schwerlich durch den mit Arsen verunreinigten Schwefel, der sich dabei gewinnen liesse, gedeckt werden würde.

II. Condensation der, bei Röstprozessen flüchtig werdenden, minder schwer condensirbaren Körper.

Gehen wir nun zur zweiten Gruppe der zu condensirenden Körper über, welche in Dampfform aus den, in Flammöfen oder in freien Haufen und Stadeln, in der Röstung begriffenen Erzen oder Producten in gewissen Fällen in grösserer oder geringerer Menge entweichen, so sind dies Folgende: Schwefel, Arsen, Schwefelarsen, arsenige Säure, Arsensuboxyd, Quecksilber, Schwefelquecksilber, Zink, Zinkoxyd (welches sich bildet, wenn bei einer reducirenden Röstung in einem Flammofen, oder beim Rösten in Stadeln eine Verflüchtigung von metallischem Zink stattfindet), Schwefelblei, Bleioxyd (welches sich bei der Verflüchtigung des Schwefelbleies durch Oxydation erst bildet und theils in schwefelsaures, theils in kohlensaures Bleioxyd übergeht), Schwefelantimon, antimonige Säure, Molybdänsäure, Silberoxyd und manche Verbindungen der Metalle mit Chlor, namentlich Anderthalb-Chloreisen, Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, Chlorkadmium, Chlorblei, Chlorwismuth, Chlorkupfer und Chlorsilber.

A. Condensation der in Flamm-Röstöfen dampfförmig frei werdenden Körper, mit Ausnahme der arsenigen Säure und des Quecksilbers.

Was zunächst die Condensation der beim Rösten von Erzen und Hüttenproducten in Flammöfen dampfförmig frei werdenden Körper betrifft, so giebt man sich in der Regel der Hoffnung

hin, dass sich mit Ausnahme des Schwefels (welcher hauptsächlich nur als schweflige Säure entweicht), der arsenigen Säure, des Quecksilbers und des Schwefelquecksilbers, jeder der übrigen Körper mit den gleichzeitig zur dritten Gruppe gehörigen mechanisch durch den Luftstrom mit fortgerissenen Erz- und Producten-Theilen, in den mit den Röstöfen in Verbindung stehenden sogenannten Flugstaubkammern (z. B. Fig. 1, 2, 3 und 5, S. 13, 15, 18 und 28) condensire; allein, die bei den Röstprozessen in Flammenöfen sich zuweilen herausstellenden Metallverluste beweisen, dass die Condensation mancher flüchtig gewordenen Körper doch nicht in dem Grade erfolgt, als es wünschenswerth erscheint. Die Ursache, dass trotz dieser Flugstaubkammern doch Metallverluste entstehen, hängt hauptsächlich von drei Umständen ab: 1) dass, wenn die gasförmigen Verbrennungsproducte mit den flüchtig werdenden Körpern in viel unzersetzter atmosphärischer Luft vertheilt, gemeinschaftlich in die Flugstaubkammern treten, die Fortbewegung der betreffenden Dämpfe mit zu grosser Geschwindigkeit erfolgt; 2) dass, wenn die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials in heissem Zustande in die Kammern gelangen, letztere, wenn sie nicht recht geräumig oder nicht unterirdisch angebracht sind, so heiss werden, dass eine Condensation mancher dampfförmigen Körper gar nicht möglich ist; und es folgt hieraus 3) dass die nicht zur Condensation gelangenden dampfförmigen Körper durch den Gasstrom mit in die Atmosphäre übergeführt werden.

Aus vorstehenden Gründen hat man schon längst auf Mittel gedacht, die Condensation der bei Röstprozessen flüchtig werdenden nutzbaren Metalle zu vervollkommnen. Die theils in Anwendung gekommenen, theils auch nur in Vorschlag gebrachten Mittel finden sich zwar in verschiedenen Zeitschriften mitgetheilt, welche letztere von *Kerl*[1]) zur Vervollständigung seiner gegebenen Beschreibung der Rauch-Condensationsvorrichtungen bei Flamm- und Schachtöfen, speciell angeführt worden sind; es kann indessen hier nicht ausführlich darauf eingegangen werden, weil die Resultate, welche man damit erlangt hat, immer noch zu wünschen übrig gelassen haben. So hat man

---

1) Dessen Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, Bd. I, S. 177.

namentlich in England, beim Rösten und Schmelzen in Flammöfen, lange und geräumige unterirdische Kanäle mit einer hinreichend hohen Esse in Verbindung gesetzt; ferner hat man den metallischen Dämpfen, die beim Flammofen-Schmelzprozess flüchtig werden, Wasserdampf zugeführt, und das Gemenge durch kaltes Wasser in Form eines feinen Regens zu condensiren gesucht; auch hat man dergleichen Dämpfe durch lange Kanäle oder in Condensationsräume geleitet, die zum Theil mit Coaksstücken, Heidekraut etc. angefüllt waren, hat von deren Boden mittelst besonderer Vorrichtungen Wasser in fein zertheiltem Zustande in die Kanäle oder Räume zerstreut, oder von deren Decke Wasser herabträufeln lassen, und hat dazu die Metalldämpfe mittelst eines Ventilators aus dem Ofen angesogen und durch die Verdichtungs-Vorrichtung hindurch getrieben, damit keine Hemmung des Zuges im Flammofen entstand, oder man hat auch an der Esse, zur Beförderung des Luftzuges, einen kleinen Windofen angebracht, den man zugleich als Tiegelschmelzofen benutzte. Aber alle diese Mittel haben sich nicht als ausreichend zu einer vollständigen Condensation der betreffenden dampfförmigen Körper erwiesen, sobald dieselben, wie namentlich Bleidämpfe, in grosser Menge frei werden. Doch haben sich für Flamm-Röstöfen lange, geräumige Kanäle, die in einer sehr hohen Esse endigen, immer noch als die besten Condensatoren herausgestellt.

Dagegen dürfte in Frage kommen, ob das Verfahren „beim Waschen des Rauches zur Abscheidung der festen Theilchen desselben“, wie solches in der Gegend von Newcastle mit sehr gutem Erfolge angewendet wird, [1]) nicht auch zur Wiedergewinnung des Flugstaubes angewendet werden könnte. Das Verfahren, den Rauch zu waschen, besteht nämlich darin, die sämmtlichen, vielen Rauch entwickelnden Heerde einer Fabrik oder von Dampfmaschinen mittelst eines weiten und langen gemauerten Kanals mit einer einzigen Esse in Verbindung zu setzen. Dieser Kanal hat eine Reihe von Knieen in einer senkrechten Ebene, so dass der Gasstrom, welcher mit sehr vielen feinen Kohlentheilchen, die den Rauch undurch-

---

1) *Bulletin de la Société d'Encouragement,* März 1855, S. 163. *Dingler's* polytechn. Journal, Bd. CXXXVII, S. 31. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1855, S. 342.

sichtig machen, gemischt ist, wiederholt auf- und abwärts, wie durch eine Reihe von Hebern ziehen muss, um zur Esse zu gelangen. Jeder der abwärts gehenden Schenkel der Heber ist an seinem oberen Theile mit einem Becken versehen, welches Ränder von geringer Höhe hat, und dessen metallener Boden kleine Löcher, wie die Brause einer Giesskanne, besitzt. Wasser, welches fortwährend durch Pumpen gehoben wird, fällt durch diese Löcher als Regen mitten in den Rauchstrom; es wird dann von der wasserdichten Sohle des Kanals aufgenommen und dort stets auf einer gewissen Höhe erhalten, indem in einiger Entfernung über dem Boden Abflussöffnungen von zweckmässiger Grösse angebracht wurden. Dieses Wasser wird nun durch Pumpen wieder gehoben. Das so als Regen einfallende Wasser hindert den Zug nicht, sondern befördert ihn im Gegentheil, weil es in derselben Richtung fällt, in welcher sich der Gasstrom bewegt. Alle von letzterem mitgeführten festen Theilchen werden durch diese Art wiederholter Wäsche abgeschieden und bleiben auf dem Wasser der Sohle des Kanals als Russ liegen, wo sie nach einiger Zeit weggenommen werden. — Ebenso wie feine, specifisch leichte Russtheile, würden sich gewiss auch feine Erz- oder Metall-Theile aus den, aus einem Röstofen entweichenden, Gasarten trennen lassen. Bei einer chlorirenden Röstung, bei welcher vielleicht Chlormetalle flüchtig werden, die in Wasser mehr oder weniger leicht auflöslich sind, wie z. B. Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorkupfer etc. könnte man noch die Vorsicht gebrauchen, dass man das unten abfliessende Wasser, ehe es durch Pumpen wieder gehoben wird, erst durch ein grosses, mit Sand angefülltes Filter gehen liesse, auf welches von Zeit zu Zeit etwas Aetzkalk gestreut würde.

Sehr ausführlich über den Flugstaub, dessen Auffangungsmethoden und die Angemessenheit der Flugstaubkammern für die Oefen der Altai'schen Hüttenwerke, hat sich *Danilow* [1]) ausgesprochen. Ferner ist von *Markus* [2]) ein Apparat zur Condensation des Flugstaubes in Vorschlag gebracht worden, der darin besteht, dass die aus Schacht- und Röstöfen aus-

1) Bergwerksfreund, Bd. XVI, S. 321 etc.
2) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1854, No. 33.

tretenden Gase durch eine gusseiserne Röhre in einen Raum geleitet werden, in welchem denselben viel Gelegenheit gegeben wird, mit Wasser in Berührung zu kommen, so dass die specifisch schwersten Theile sich absetzen, und die vom Wasser verschluckbaren Gase absorbirt werden. Dabei wird aber vorausgesetzt, dass der Schmelz- oder Röstofen geschlossen sei, und durch ein Gebläse die Gase und Dämpfe mit einer gewissen Pressung in den Apparat gelangen können. Auch hat *Patera* [1]) Versuche im Kleinen über die Verdichtung der, beim Rösten der Erze, namentlich der Silbererze, sich verflüchtigenden Metalle in der Weise angestellt, dass er dabei chemische Agentien anwendete. Die Röstung geschah in einer Muffel so, dass die dabei sich bildenden flüchtigen Röstproducte durch eine Reihe von *Woulf*'schen Flaschen, deren Boden zur Vermehrung der Oberfläche mit erbsengrossen Quarzstücken gefüllt war, geleitet werden konnten. In die erste dieser Flaschen wurde, sowie sich der Röstrauch zu zeigen begann, salpetrige Säure oder Schwefelwasserstoff und dann Wasserdampf eingeleitet. Der Röstrauch von einem speisigen Erze von der Joachimsthaler Eliaszeche mit einem Silbergehalte von 8 bis 10 Mark im Centner, dem Kochsalz zugesetzt wurde, bestand hauptsächlich aus schwefliger Säure und Chlorverbindungen, denen die Metalle beigemengt waren. Bei Anwendung von salpetriger Säure in Gasform, wurde der anfangs lichtgraue Rauch roth gefärbt, und rasch setzte sich ein weisser Niederschlag ab. In der ersten Flasche war er am stärksten, in der dritten schon sehr schwach und in den folgenden zeigten sich nur Spuren. Die erhaltenen Producte waren Schwefelsäure, Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd. Bei Anwendung von Schwefelwasserstoffgas färbte sich der Rauch sogleich gelb von abgeschiedenem Schwefel, der sich in der ersten Flasche in reichlicher Menge ansammelte. Als dieser Schwefel in Aetznatron aufgelöst wurde, blieb ein schwarzer Rückstand, der aus Schwefelsilber, Schwefelblei und etwas Schwefeleisen bestand. — Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass die beim Rösten der Erze flüchtig werdenden Metalle durch die

1) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1854, No. 40, S. 313.

angewandten Agentien (welche sich auch zur Umänderung der bei Röstprozessen frei werdenden schwefligen Säure in Schwefelsäure, oder Schwefeldampf, und zur Condensation dieser Dämpfe anwenden lassen) soweit verdichtet werden können, dass jeder Metallverlust sich vermeiden lässt; es kommt daher bei der Ausführung im Grossen nur darauf an, zweckentsprechende Apparate anzuwenden.

Obgleich unterirdisch angelegte Verdichtungsräume, die mit einer hohen Esse in Verbindung stehen, und selbst sehr lange, hinreichend weite Kanäle den gewöhnlichen, über oder neben den Röstöfen angebrachten Flugstaubkammern bedeutend vorzuziehen sind, weil in denselben die Abkühlung der sich langsam fort bewegenden Gase und Dämpfe weit besser erfolgt, so lassen sie doch in manchen Fällen, wenn z. B. gewisse Metalle an Chlor gebunden flüchtig werden, noch zu wünschen übrig. Das einfachste Mittel, die bei der Röstung flüchtig werdenden nutzbaren Metalle zu condensiren und zugleich die schweflige Säure für die Vegetation unschädlich zu machen, würde, sobald durch die Röstung nicht eine Gewinnung von arseniger Säure oder Quecksilber bezweckt wird, bei Hüttenwerken, die das Brennmaterial zu einem billigen Preise beziehen, dasjenige sein, welches zur Umänderung der schwefligen Säure in Schwefel S. 343 in Vorschlag gebracht wurde. Könnten dabei die aus dem Röstofen tretenden Gase und Dämpfe ohne Weiteres durch den Reductor gelangen, ohne dass die Röstung beeinträchtigt würde, so würden sich die flüchtig gewordenen Metalle, mit Ausnahme derjenigen Chlormetalle, welche sich bei einer einfach chlorirenden Röstung verflüchtigen, in dem bei der Verbrennung des Brennmaterials bleibenden Rückstande concentriren.

B. Condensation der, sowohl in Flamm-Röstöfen als in Muffelöfen, dampfförmig frei werdenden arsenigen Säure.

Beim Rösten von Arsenmetallen oder Schwefelarsenmetallen in Flammöfen oder Muffelöfen bildet sich arsenige Säure, die man, wenn sie in grosser Menge frei wird, in mit den genannten Röstöfen in Verbindung stehenden Condensatoren möglichst

vollständig aufzufangen sucht, theils weil sie verwerthet werden kann, theils auch, weil sie sich sonst in der nächsten Umgebung aus der Luft niederschlagen und wegen ihrer giftigen Eigenschaft nachtheilig wirken würde; ja man röstet sogar Arseneisen und Arsenkies für sich in der Absicht, um arsenige Säure (Giftmehl) zu erzeugen. Hierbei ist es aber nicht gleichgiltig, von welcher Constructien der Röstofen in Bezug auf die Art seiner Heizung ist; ein Flammofen, der sich für manche andere Erze recht gut eignet, ist zum Rösten von Arsenmetallen und Schwefelarsenmetallen selten mit Vortheil anzuwenden, weil es hier hauptsächlich darauf ankommt, eine möglichst rein weisse arsenige Säure zu erzeugen und von derselben so wenig als nur möglich in die Atmosphäre übergehen zu lassen.

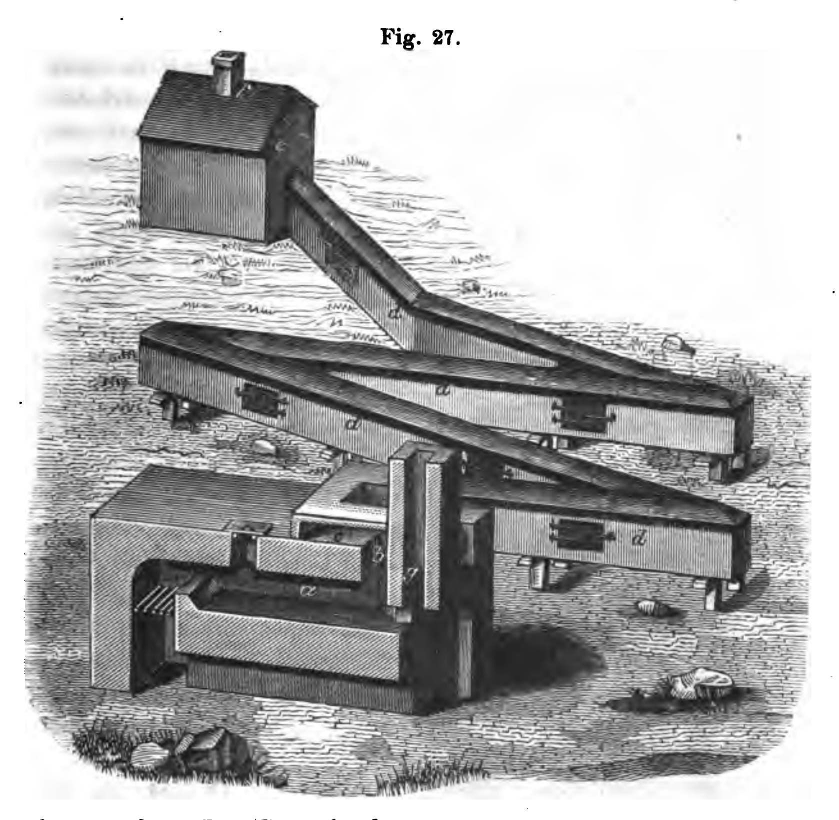
Geschieht die Röstung in einem Flammofen, der mit einem festen, flammegebenden Brennmaterial so geheizt wird, dass die Flamme über den Röstheerd streicht, so ist eine Verunreinigung der arsenigen Säure mit Asche, Russ und Kohlentheilen nicht zu vermeiden, und es entsteht daraus der Uebelstand, dass die in dem Condensator sich ansammelnde arsenige Säure dann bei der demnächst folgenden Sublimation theilweise wieder reducirt wird; auch lässt sich die arsenige Säure wegen der heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, die zu viel Wärme in den Condensator mit überführen, und einen starken Zug in demselben verursachen, aus ihrem verdünnten Zustande nie so vollständig auffangen, als wenn der Zug nur schwach ist. Wird ein auf Gasfeuerung eingerichteter Flammofen, ähnlich wie Fig. 5 (S. 28) angewendet, so hat man zwar eine Verunreinigung der arsenigen Säure mit Russ und Kohlentheilen weniger zu befürchten, und wenn man beim Herablassen frischen Erzes auf dem Heerd ein zu starkes Stäuben vermeidet, wird auch keine bedeutende Verunreinigung mit Erztheilen stattfinden; aber die Condensation der arsenigen Säure erfolgt wegen der heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials und des damit verbundenen lebhaften Luftzuges, sowie wegen ihrer bedeutenden Verdünnung ebenfalls zu unvollkommen, sobald nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden. Sehr zweckmässig ist dagegen ein sogenannter Muffelofen, bei welchem die Flamme des Brennmaterials nicht über, sondern unter den Röstheerd geleitet wird, und daher gar nicht

mit den Dämpfen der arsenigen Säure in Berührung kommt und dieselben noch mehr verdünnen kann (S. 33, Fig. 6). Während bei einem solchen Ofen Flamme und Rauch, nachdem sie den Boden und die Seitenwände des Heerdes erhitzt haben, durch eine besondere Esse abziehen, treten die Dämpfe der arsenigen Säure nur mit dem Stickstoff des bei der Röstung zersetzten Theils der atmosphärischen Luft, und dem unzersetzt gebliebenen Theile der überhaupt in den Röstraum gelangten atmosphärischen Luft, langsam und in einem nur schwach erhitzten Zustande in den Condensator, und finden hier Gelegenheit sich zu verdichten.

Bei einem gewöhnlichen Flamm-Röstofen, der mit festem Brennmaterial so geheizt wird, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte gemeinschaftlich mit der arsenigen Säure (und der schwefligen Säure) in den Condensator gelangen, kann als Brennmaterial nur Holz angewendet werden; wird ein solcher Ofen dagegen mit gasförmigem Brennmaterial (Kohlenoxydgas oder einem Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas) geheizt, so lassen sich Coaks, schwachbackende Steinkohlen (Sinterkohlen) oder auch Gemenge verschiedener fester Brennmaterialien anwenden; und bei einem Muffelofen, wo die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials gar nicht mit den flüchtig werdenden Röstproducten in Berührung kommen, lassen sich wieder am besten gut flammende Steinkohlen gebrauchen. Kommt es hauptsächlich darauf an, mit der möglichst geringsten Quantität von Brennmaterial den Röstofen so zu heizen, dass er die zur Röstung erforderliche Hitze erlangt, so ist ein auf Gasfeuerung eingerichteter Flammofen anzuwenden; bezweckt man dagegen bei der Röstung eine, von Aschen- und Kohlentheilen vollkommen freie arsenige Säure zu erzeugen, so ist, wenn Steinkohlen billig zu haben sind, unbedingt ein Muffelofen zu wählen, und, da ein solcher unter allen Röstöfen das meiste Brennmaterial consumirt, von einem höheren Brennmaterialaufgang ganz abzusehen. Was nun die zur Condensation der, bei der Röstung dampfförmig frei werdenden, arsenigen Säure nöthige Vorrichtung betrifft, so besteht dieselbe bei Anwendung eines gewöhnlichen, auf Holzfeuerung eingerichteten Flamm-Röstofens nach älterer Art (S. 17), aus einem langen, im Innern 7—8 Fuss hohen und 5—6 Fuss

weiten, oft mehrere hundert Fuss weit fortgeführten gemauerten Kanal oder sogenannten Giftfang, wie aus beistehender Fig. 27

Fig. 27.



hervorgeht. Die Dämpfe der arsenigen Säure treten, nebst der vielleicht vorhandenen schwefligen Säure, gemeinschaftlich mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennholzes aus dem Röstofen *a* durch den senkrechten Kanal *b* in *c*, und von da in den Condensations-Kanal *d*, der jedoch, um den Zug zu schwächen, gebrochen und nicht in gerader Linie fortgeführt ist; die dampfförmige arsenige Säure erleidet in einem solchen Kanal, da derselbe von der freien Luft überall umgeben ist, die zur Condensation hinreichende Abkühlung und lagert sich auf ihrem Wege nach dem Ende des Kanals, wo bisweilen in einem aus Mauerung bestehenden kleinen Gebäude *e* noch einige Kammern angebracht sind, soweit ab, dass durch die

daselbst befindliche niedrige Esse *f* nur wenig davon mit den unverändert gebliebenen Gasarten in die Atmosphäre übergeht. Während der Röstofen im Gange ist, wird die an der Arbeitsseite mit dem Rauchmantel in Verbindung stehende Esse *g* mit einem Schieber, soweit als nöthig, geschlossen, damit so wenig als möglich Dämpfe von arseniger Säure durch die Arbeitsöffnung in diese Esse übergehen. Um von Zeit zu Zeit die, in einem mehlartigen Zustande sich absetzende, arsenige Säure aus dem Giftfang entfernen zu können, sind in demselben mehrere hinreichend hohe und weite Oeffnungen in einem gewissen Abstande von einander angebracht, die auf die Zeit, als der Röstofen im Betriebe ist, entweder mit eisernen Thüren geschlossen oder auch nur mit Ziegeln ausgesetzt, in beiden Fällen aber die bleibenden Fugen sorgfältig mit Lehm verstrichen werden.

Fig. 28.



Die neueren Einrichtungen zur Condensation der bei der Röstung dampfförmig frei werdenden arsenigen Säure bestehen in einem massiven Gebäude — einem sogenannten Giftthurm —, in welchem

sich, wie aus nebenstehender Figur 28 zu ersehen ist, grosse neben einander liegende Kammern, in zwei oder drei Etagen über einander befinden, und zwar so, dass die aus dem Röstofen *A*, welcher S. 33 näher beschrieben ist, durch *a* ausströmenden Gase und Dämpfe alle diese Kammern durchstreichen können. Die letzte Kammer in der obersten Etage ist mit einer Esse versehen, aus welcher die Gase und diejenigen Dämpfe entweichen, welche sich auf ihrem Wege bis dahin nicht verdichtet haben.

Karsten[1]) spricht sich über die Zweckmässigkeit einer derartigen Condensations-Vorrichtung dahin aus: „Wenn die Kammern wenigstens 10 bis 12 Fuss lang und breit, und etwa 8 Fuss hoch angebracht werden, und wenn in jeder Etage mindestens 2 Kammern neben einander, also zusammen 6 Kammern in 3 Etagen vorhanden sind, so erfolgt die Verdichtung der dampfförmigen Säure fast ganz vollständig. Die Kammern haben vor den Kanälen nicht allein den Vorzug, dass sie den Zug vermindern, sondern dass sie auch ein leichteres und den Arbeitern weniger nachtheiliges Ausräumen des condensirten Mehles gestatten."

Mit dieser Ansicht scheint man indessen nicht überall einverstanden zu sein; auch *E. Lampadius*, welcher, in Folge seiner gemachten Erfahrungen einen interessanten Beitrag zum Arsenikhüttenwesen geliefert hat,[2]) erkennt die Giftthürme nicht als ausreichende Condensatoren an.

Wenn die Erfahrung bewiesen hat, dass die Condensation der dampfförmigen arsenigen Säure in Kammern vollständiger erfolgt, als in langen gemauerten Kanälen, so ist dies wohl nur darin begründet, dass man diese Erfahrung bei solchen Röstöfen gemacht hat, bei welchen die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials nicht mit den Dämpfen der arsenigen Säure gemeinschaftlich aus dem Röstraume, sondern, nachdem sie ihre Hitze grösstentheils an den Heerd des Ofens von aussen abgegeben haben, für sich abziehen; wollte man dieselben ebenfalls — wie es gewöhnlich bei einem langen Kanal (Fig. 27) geschieht — mit in die Kammern über-

---

1) Dessen System der Metallurgie, Bd. IV, S. 589.
2) Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1853, S. 761.

gehen lassen, so würden dieselben zu stark erhitzt werden, und die Condensation der dampfförmigen arsenigen Säure würde ebenfalls nicht vollständiger, und wahrscheinlich noch unvollständiger erfolgen, als in einem gewöhnlichen Giftfang nach älterer Construction. Es dürfte daher auch der Vorschlag von *E. Lampadius*: bei Anwendung eines auf Gasfeuerung eingerichteten Röstofens die Condensation der arsenigen Säure durch Anwendung von Wasser in der Art zu befördern, dass die Gase und Dämpfe, ehe sie in den Giftthurm gelangen, erst in einen Kanal geleitet würden, der von aussen mit Rasen belegt ist, und über welchen sich durch ein Siebgerinne fortdauernd Wasser in Regenform verbreitet (ähnlich, wie wir es bei der Condensation der Quecksilberdämpfe kennen lernen werden) besondere Berücksichtigung verdienen.

Da es wohl keinem Zweifel unterworfen ist, dass eine mehr oder weniger vollkommene Condensation der arsenigen Säure hauptsächlich davon abhängt, auf welche Weise die zur Röstung erforderliche Hitze im Ofen hervorgebracht wird, so liegt es auch sehr nahe, dass man bei solchen Röstöfen, von welchen aus die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials mit der arsenigen Säure gemeinschaftlich in die Condensations-Vorrichtung treten, auf möglichste Zugverminderung und Abkühlung bedacht sein muss, während man dies bei Anwendung von Muffel-Röstöfen, wo die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials für sich abziehen und also die Verdichtungsräume nicht erhitzen helfen, weniger nöthig hat.

C. Condensation des, beim Rösten von Quecksilbererzen in Flammöfen, dampfförmig frei werdenden Quecksilbers.

Da das Quecksilber bei erhöhter Temperatur unter Zutritt von atmosphärischer Luft, ohne sich zu oxydiren, dampfförmig entweicht, und wenn es in Erzen nicht an Chlor oder Selen, sondern nur an Schwefel gebunden vorkommt, bei der Röstung derselben der Schwefel als schweflige Säure gasförmig und das Quecksilber dampfförmig frei wird, so lässt sich dieses Metall aus seinen Erzen, in denen es entweder in gediegenem Zustande

oder an Schwefel gebunden vorhanden ist, leicht ausscheiden, und, da seine Dämpfe ziemlich leicht condensirbar sind, metallisch gewinnen. — Chlorquecksilber und Selenquecksilber verflüchtigen sich, ohne sehr verändert zu werden; das Quecksilber lässt sich aber für sich dampfförmig ausscheiden, wenn man die genannten Verbindungen bei Rothglühhitze durch wasserfreies kohlensaures Kali oder Natron zerlegt.

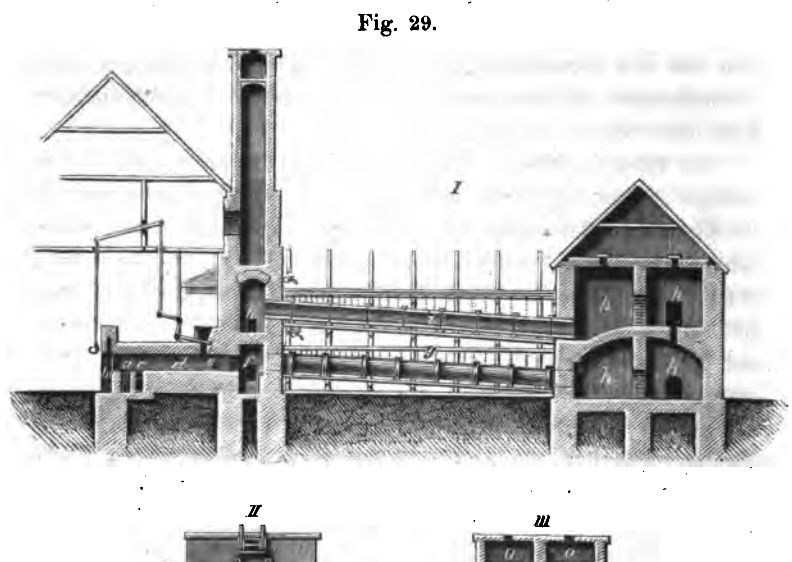
Zu Idria in Krain wendet man zur Gewinnung des in den dortigen Erzen befindlichen Quecksilbers, welches grösstentheils als Zinnober (Schwefelquecksilber) darin enthalten ist, ausser Schacht-Röstöfen (vertikalen Zug-Flammöfen) seit dem Jahre 1840 auch Flamm-Röstöfen (horizontale Zug-Flammöfen) an[1]) die, wie man sich bei der ausserordentlichen Zuvorkommenheit und Freundlichkeit der dortigen Herren Beamten selbst überzeugen kann, mit Vortheil für solche Erze anwenden lassen, welche für die Schacht-Röstöfen in zu sehr zerkleintem Zustande vorhanden sind. Es stehen von 9 dergleichen Oefen je zwei und zwei Oefen neben einander, die von den gewöhnlichen Flamm-Röstöfen nicht wesentlich verschieden sind, wie auch aus nachfolgender Copie in verjüngtem Maassstabe der auf dem Werke befindlichen speciellen Zeichnung, Fig. 29 (I und IV), zu ersehen ist.

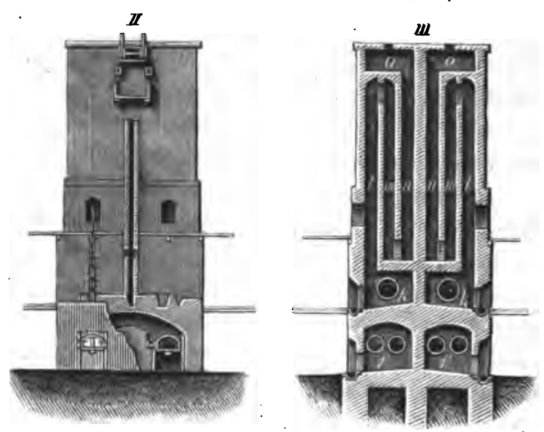
Als Brennmaterial wendet man Holz an, welches zu $^2/_3$ aus buchenem und zu $^1/_3$ aus weichem Holz besteht, und bewirkt die Oxydation des an das Quecksilber gebundenen Schwefels und die Verbrennung des Bitumens durch denjenigen Theil der atmosphärischen Luft, welcher unzersetzt vom Roste *a* aus mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials in den Ofen tritt, und daher die Arbeitsthür *b* während der Röstung, mit Ausnahme der Zeit wo das Erz gewendet wird, verschlossen bleiben kann; weshalb auch die Quecksilberdämpfe mit der schwefligen Säure und den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials gehörigen Abzug finden. Neben dem Feuerraum, und von demselben durch eine kleine Mauer getrennt, befindet sich eine kleine Vertiefung *c* (Brandgasse genannt), in

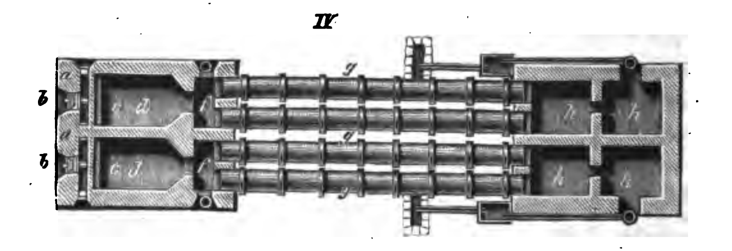
1) Sehr empfehlenswerthe Mittheilungen über die Berg- und Hüttenwerke zu Idria in Krain von *Huyot*, finden sich in den *Annal. des mines*, Série 5, Tome V, pag. 7; auch auszugsweise in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung, 1854, S. 357.

welche die gerösteten (abdestillirten) Erze mittelst einer Krücke herabgezogen und von Zeit zu Zeit durch eine Seitenthür heraus-

Fig. 29.







geschafft werden. Die Heerdsohle *d*, welche 15 Fuss lang und 8,5 Fuss breit ist, bildet eine Ebene und besteht aus feuerfesten Thonziegeln. In jedem der beiden Oefen, und zwar im Gewölbe, befindet sich eine Oeffnung *e*, die durch einen eisernen Schieber mittelst einer Hebel-Vorrichtung verschlossen werden kann, und dazu dient, das abzuröstende (abzudestillirende) Erz aus einem darüber befindlichen Trichter (Aufschütter) auf den Heerd herab zu lassen. An der vordern Seite eines jeden Ofens befindet sich eine kleine, mit der Hauptesse in Verbindung stehende Esse, durch welche die, während des Arbeitens im Ofen, zur Arbeitsöffnung entweichenden Quecksilberdämpfe abgeleitet werden, weil sie sonst für die Arbeiter nachtheilig sein würden (Fig. 29, II).

Zur Condensation der bei der Röstung sich entwickelnden Quecksilberdämpfe, treten dieselben nebst der sich gleichzeitig bildenden schwefligen Säure und den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials und des im Erze vorhandenen Bitumens vom Ofen aus zuerst in einen gemauerten Kamin *f*, hierauf in zwei neben einander laufende, 3 Fuss im Durchmesser weite und 42 Fuss lange, aus mehreren Stücken zusammengesetzte, gusseiserne Röhren *gg*, welche durch Wasser auf die Weise abgekühlt werden, dass aus hölzernen Gerinnen, in welchen spitze Pflöcker eingesteckt sind, die nicht vollkommen schliessen, fortwährend Wasser träufelt. Aus diesen beiden Röhren treten die Gase und Dämpfe in einen zweiten, aus mehreren Abtheilungen bestehenden, gemauerten Kamin *h*, von, wo sie sich dann wieder in eine gusseiserne Röhre *i* von denselben Dimensionen wie die unteren, begeben, die ebenfalls durch Wasser gekühlt wird. Aus dieser Röhre treten sie in einen, auf den ersten Kamin aufgemauerten Kamin *k*, welcher nach oben durch zwei, senkrecht aufgeführte 6zöllige Ziegelwände in drei Räume *l*, *m*, *n*, getheilt ist, sodass sie hinauf, herunter und abermals hinauf zu steigen gezwungen sind, ehe sie durch *o* in die Atmosphäre übergehen können. Da sich nun bis dahin die Quecksilberdämpfe fast vollständig condensirt haben, so treten daselbst auch hauptsächlich nur die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials und des Bitumens mit der bei der Röstung entstandenen schwefligen Säure aus.

Obgleich die Flammöfen mit der so eben beschriebenen Condensations-Vorrichtung als sehr zweckmässig zu betrachten sind, so hat man doch nicht unterlassen, noch weitere Versuche über Verbesserung derselben zu machen. Man hat versucht die Pultfeuerung einzuführen; es hat sich dabei zwar gezeigt, dass der Betrieb beschleunigt werden kann, allein die Vortheile, welche sich herausstellten, wurden durch einen höheren Brennmaterialaufgang wieder aufgehoben. Man hat ferner, zur Vermeidung einer in die Atmosphäre übergehenden geringen Menge Quecksilberdampfes, den Ofen dahin abgeändert, dass die gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials für sich abzogen; allein es war nicht möglich, den Heerd so dicht herzustellen, dass, während derselbe durch die Flamme von unten erhitzt wurde, nicht auch Quecksilber hätte verloren gehen können. Auch hat man Versuche zur Ausmittelung der zweckmässigsten Dimensionen der Condensationsröhren und deren Anzahl angestellt; dabei hat sich ergeben, dass, wenn der Durchmesser der Röhren zu gross ist, das ununterbrochen niederfallende Kühlwasser nur einen Theil des Gas- und Dampf-Stromes abkühlt, und in der Mitte der Röhre ein Cylinder von Gasen und Dämpfen zurückbleibt, der noch eine zu hohe Temperatur behält, und verursacht dass sich die Quecksilberdämpfe schwieriger verdichten. Röhren von zu geringem Durchmesser zeigten sich, selbst wenn eine grössere Anzahl derselben angewendet wurde, insofern nicht vortheilhaft, als es dann an den nöthigen Zug mangelte. Endlich hat man auch in Betreff der Abkühlung der Condensationsröhren versucht, dieselben unter Wasser zu legen; man hat sich zwar dabei überzeugt, dass eine bessere Condensation der Quecksilberdämpfe auf diese Weise erfolgt, allein, wenn die Röhren schadhafte Stellen bekamen, musste man den Betrieb des Ofens unterbrechen. Man ist daher bis jetzt auch bei derjenigen Einrichtung stehen geblieben, welche oben beschrieben wurde.

Die Manipulation bei der Röstung (Destillation) der Quecksilbererze ist verschieden von der, welche wir bei der Röstung anderer Erze, in denen die Metalle an Schwefel gebunden sind, in den vorhergehenden Abschnitten gegegenwärtiger Schrift kennen gelernt haben; es mag daher auch erst eine kurze Be-

schreibung derselben der Betrachtung der Condensations-Producte vorangehen.

Nachdem durch die verschlossene Oeffnung im Gewölbe nach und nach 45 Centner Erzklein eingelassen und dasselbe mittelst einer Krücke 5 bis 6 Zoll hoch ausgebreitet worden ist, wird auf dem Roste bei geschlossener und lutirter Arbeitsöffnung mit 3 Fuss langem, gespaltenem Brennholze Feuer gemacht. Die Flamme bespielt das Erzklein auf dem Heerde und bringt es zum Glühen. Ist letzteres auf der ersten Hälfte des Heerdes erfolgt, so lässt man das Feuer auf dem Roste theilweise ausgehen, und wendet das glühend gewordene Erzklein mittelst einer Schaufel so, dass das untere dunkle nach oben, und das glühende nach unten zu liegen kommt. Nach vollbrachtem Wenden des Erzes, welche Arbeit 5 bis 6 Minuten Zeit in Anspruch nimmt, wird die Arbeitsthür wieder geschlossen und lutirt, auch wird das Feuer auf dem Roste verstärkt, und mit der Feuerung fortgefahren, bis das gewendete Erzklein der ersten Hälfte des Heerdes glühend geworden ist; ist dann das Feuer auf dem Roste theilweise ausgegangen, so beginnt die Schürung. Diese Arbeit, welche etwa 20 Minuten dauert, wird wie folgt ausgeführt: Nachdem die Arbeitsthür geöffnet worden ist, wird zuerst das auf dem ersten Drittel des Heerdes befindliche Erzklein mittelst der Krücke in die vor dem Heerde befindliche Vertiefung (Brandgasse) herabgezogen, wo sie den Rest ihres Quecksilbergehaltes noch abgiebt. Hierauf wird vermittelst derselben Krücke das auf dem zweiten Drittel des Heerdes liegende Erz auf das oben leer gewordene erste Drittel in der Art gezogen, dass das obere zu unterst und das untere zu oberst zu liegen kommt. Das auf dem dritten Drittel des Heerdes befindliche Erz wird dann auf gleiche Weise, jedoch mit Hilfe einer länger gestielten Krücke auf das zweite Drittel des Heerdes vorgezogen. Das letztere leer gewordene Drittel des Heerdes wird nun durch die Oeffnung im Gewölbe von Neuem mit 15 Centnern rohem Erzklein besetzt, und zwar in 2 Posten so, dass die erste Post ausgebreitet und die zweite aber in Form eines Haufens gelassen wird, wie er sich beim Herabstürzen durch die Oeffnung von selbst gebildet hat. Ist die Schürung auf die vorbeschriebene Weise erfolgt, so wird die Arbeitsöffnung geschlossen, und es wird nun mit der Feuerung

wieder fortgefahren, bis die erste Hälfte des Heerdes, wie früher, glühend geworden ist; wo dann abermals mit der Feuerung nachgelassen und zum Wenden der ersten Heerdhälfte geschritten wird. Nach dem Wenden, dem wie gewöhnlich das Verschliessen der Arbeitsthür nachfolgt, wird das Feuer abermals verstärkt, mit dem Nachlegen von Brennholz aber aufgehört, sobald die vorigen Anzeigen zur Schürung eintreten; nur geht jetzt dieser Arbeit das Ausleeren der Brandgasse voran.

Ist der Ofen gehörig erwärmt, so beträgt der Zeitabstand zwischen je zwei auf einander folgenden Schürungen bei Erzen, die circa ein Procent Quecksilber enthalten, 3 Stunden, bei reichen Erzen beträgt er aber mehr. Der Ofen wird ½ Jahr lang ununterbrochen fort betrieben, wo dann auch das Reinigen der Verdichtungsröhren, das Auskehren der Kammern aber erst nach der zweiten Betriebsperiode — also jährlich einmal — erfolgt.

Die Röhren sind nach Verlauf eines halben Jahres in ihrem Innern mit zusammengebackenem Staub so belegt, dass derselbe in den, dem Ofen am nächsten befindlichen Theilen, zuweilen eine Dicke von 12 Zoll hat. Die Ursache ist die: dass beim Erhitzen die feuchten Erze sowohl, als auch bei der Verbrennung des Holzes — welches nur lufttrocken angewendet wird — sich nicht wenig Wasserdampf bildet, der durch die gusseisernen Röhren strömt, sich aber, da dieselben fortwährend durch kaltes Wasser abgekühlt werden, zu Wasser verdichtet, dieses bis zum untern Ende der Röhren fliesst, und dabei 1) mit den aus der Flamme ausgeschiedenen kohligen Theilen, 2) den mechanisch mit fortgerissenen Erztheilen, 3) einem Theile des condensirten Quecksilbers in Form sehr kleiner Perlen, 4) etwas unzersetztem Schwefelquecksilber, 5) Idrialin etc. einen Schlamm bildet, der sich später verhärtet. Dieser Absatz, welcher gegen 40 bis 50 Procent Quecksilber enthält, wird zur Gewinnung des Letzteren in Retorten-Oefen der Destillation unterworfen.

In den Verdichtungskammern condensiren sich neben Quecksilberdämpfen auch noch andere mit denselben übergegangene Dämpfe, die eine schwarze mit viel metallischem Quecksilber durchzogene Masse bilden, welche sich theils an den Wänden, grösstentheils aber auf der Sohle absetzt und „Stupp“ (vom slawischen *stupa* = Staub) genannt wird. Es besteht dieselbe,

nach einer vor zwei Jahren von mir vorgenommenen chemischen Untersuchung, aus einem Gemenge von metallischem Quecksiber, Schwefelquecksilber, Kohlen- und Aschen-Theilen, Idrialin, (einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff) und geringen Mengen von Schwefeleisen und Selen. Diese Masse, welche in Folge der sich gleichzeitig verdichteten Wasserdämpfe ganz feucht ist, wird getrocknet, und hierauf auf einer schiefgestellten Tafel von zusammengefügten Brettern mit hölzernen Krücken so lange auf und nieder bewegt, bis keine Quecksilberkügelchen mehr herausrollen. Anfangs enthält sie gegen 50 Procent, später nur noch 15 bis 20 Procent Quecksilber, welche letztere durch Destillation in einem Retortenofen gewonnen werden.

Was nun die Condensation des, dampfförmig aus dem Röstofen in die verschiedenen Abtheilungen der Röhren und Kamine übergehenden, Quecksilbers betrifft, so kann man annehmen, dass sich dasselbe incl. desjenigen Quecksilbers, welches in den Nebenproducten enthalten ist, auf die verschiedenen Räume wie folgt vertheilt:

0,6	Procent	auf den ersten Kamin,
95,1	„	auf die untern Röhren und die hierzu gehörige untere Etage des zweiten Kamins,
2,8	„	auf das obere Rohr und die obere Etage des zweiten Kamins, und
1,5	„	auf den dritten Kamin.
100.		

D. Condensation der, beim Rösten von Quecksilbererzen in Schachtöfen, sich bildenden Quecksilberdämpfe.

In Idria sind zur Gewinnung von Quecksilber aus Erzen ausser 9 horizontalen Zugflammöfen noch folgende Oefen vorhanden:

a) 4 mit Unterbrechung gehende vertikale Zug-Flammöfen mit Holzfeuerung, zu einem Quartofen zusammengebaut. Sie verhütten Gefälle von jeder Grösse bis zu der eines Cubikfusses, sind jedoch vorzugsweise zur Gewinnung des Quecksilbers aus Gefällen bestimmt, deren Korngrösse über 4 Zoll beträgt. Dieser Ofen, welcher aus den Werken von *Villefosse* und *Karsten*

hinreichend bekannt ist, wird nach seinem Erfinder „*Leopoldi*-Ofen“ genannt.

b) 2 mit Unterbrechung gehende vertikale Zug-Flammöfen mit Holzfeuerung, zu einem Doppelofen zusammengebaut, welcher „*Franz*-Ofen“ genannt wird. Diese Oefen, welche von jenem nicht verschieden sind, verarbeiten Gefälle, deren Korngrösse 2 Zoll und darunter beträgt. Endlich

c) seit dem Jahre 1850 auch 1 ununterbrochen gehender Zug-Schachtofen mit Holzkohlenfeuerung, zur Aufarbeitung solcher Gefälle, deren Korngrösse über 2 bis 4 Zoll beträgt. Er heisst nach seinem Antragsteller dem königl. sächs. Generalconsul *Hähner* in Livorno „*Hähner*-Ofen“ und hat im Allgemeinen dieselbe Einrichtung, wie die in Steiermark und Kärnthen üblichen Schacht-Röstöfen für Eisenerze (S. 61).

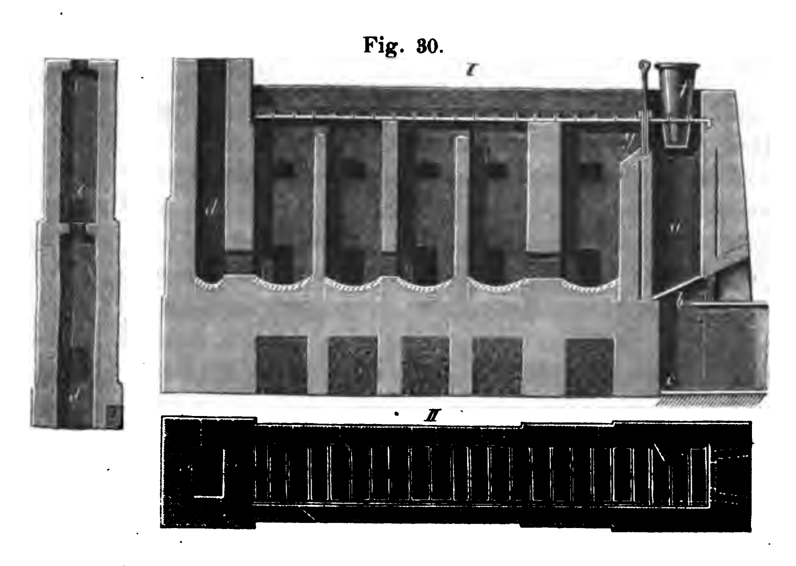
Die mit diesem Ofen in Verbindung stehende Condensations-Vorrichtung besteht ebenfalls, wie die mit jenen, mit Unterbrechung gehenden, vertikalen Zugflammöfen in Verbindung gesetzten Condensatoren, aus mehreren Kammern, nur mit dem Unterschiede, dass noch eine Kühlung mittelst Wasser erfolgt. Wir wollen diesen Ofen nebst der Condensations-Vorrichtung etwas näher betrachten.

Der Ofen hat einen kreisrunden Querschnitt von 3 Fuss 8 Zoll Durchmesser und eine Höhe von 18 Fuss; er ist aus gewöhnlichen Mauerziegeln mit einem innern Futter (Kernschacht) aus feuerfesten Thonziegeln aufgeführt; auch ist das äussere Gemäuer mit Abzugskanälen für die sich im Ofen, besonders beim Anfeuern, entwickelnde Feuchtigkeit versehen. Nachfolgende Copie in verjüngtem Maassstabe einer auf dem Werke befindlichen Zeichnung Fig. 30, I und II, giebt ein Bild von diesem Ofen nebst der dazu gehörigen Condensations-Vorrichtung.

Der Rost *b* des Ofens *a* besteht aus starken Eisenstäben (Tragstäben) die $2\frac{1}{2}$ Zoll und darüber von einander entfernt liegen, beweglich sind, und daher einzeln weggenommen werden können, wenn ein Theil des durchgebrannten Erzes ausgezogen werden soll; er hat eine geneigte Lage, damit er mehr Fläche darbietet. Unter diesem Roste ist bei *c* eine Eisenbahn angebracht, auf welcher ein Wagen herbeigeschafft werden kann, der die Abbrände aufnimmt und zur Halde führt.

Die Verdichtungsräume bestehen aus 6 gemauerten Kammern, von welchen 5 mit einer gusseisernen Decke versehen

Fig. 30.



sind, auf welcher während des Betriebes beständig kaltes Wasser fliesst, in der sechsten Kammer aber, über welcher sich die Esse befindet, und zwar in der Abtheilung *d* und der Abtheilung *e* über einander abwechselnd liegende Tropfböden angebracht sind, auf welche ebenfalls kaltes Wasser geleitet wird. Jede der ersten 5 Kammern ist 18 Fuss hoch, und mit 2 Oeffnungen versehen, die eine an dem obern und die andere an dem untern Theile, durch welche die Gase und Dämpfe hindurchströmen. Die Wände der Kammern sind von gebrannten Mauerziegeln aufgeführt, und mit einem aus Kalk und Sand zusammengesetzten Mörtel überzogen. Der Boden besteht aus fest gestampftem Lehm, auf welchem ein gemauerter und auf diesem wieder ein zweiter Lehmboden liegt, welcher letzterer feucht aufgetragen und so lange von Zeit zu Zeit geschlagen wird, bis er vollständig trocken ist. Dieser Boden neigt sich von den Wänden aus nach der Mitte zu, wo sich eine Rinne befindet, in welcher das condensirte Quecksilber in Kanäle fliesst, die nach einen gemeinschaftlichen Behälter führen.

Das Manipulationsverfahren bei dem *Hähner*'schen Ofen ist nun folgendes:

Vor dem Anlassen des Ofens wird der Schacht zuerst mit Holzklötzeln, dann mit Holzkohlen, endlich mit einem Gemenge von Erz und Holzkohlen bis auf 12 Fuss Höhe gefüllt, und das Holz unmittelbar auf dem Roste angezündet. Ist das Feuer bis auf die oberste Satzhöhe gestiegen, was man durch eine mittelst eines Kegels verschliessbare Oeffnung in der gusseisernen Decke des Schachtes (Schachtauge) sehen kann, so werden frische Erzgichten mit anfangs 5, später mit weniger Gewichtsprocenten Holzkohlen nachgesetzt, und zwar so oft, als die Satzhöhe unter 12 Fuss gefallen ist, weil sich nur bei dieser Höhe die einzelnen Gichten im Schachte horizontal ablagern. Durch dieses wiederholte Nachsetzen steigt Ende des ersten Brandtages die Satzhöhe über 12 Fuss; von dieser Zeit an fangen die Arbeiten, nämlich das Gichtensetzen und das Gichtenziehen in regelmässigen, anfangs längeren, und später, wenn der Ofen gehörig erwärmt ist, in $^5/_4$ stündigen Zeitabständen an. Um das Setzen der Erz- und Kohlengichten mit Leichtigkeit ausführen zu können, geht durch den eisernen Boden ein Aufschütter (Gichtkasten) f, den man mittelst einer, sich um eine Welle drehenden, sogenannten beweglichen Hand beladen kann. In dem Moment, in welchem diese Hand den Aufschütter, der eine geneigte Stellung hat, trifft, hat sie dieselbe Neigung als dieser, und es fällt das aufzugebende Material, welches die Hand hält, in den Ofen. Es werden jedesmal circa 7 Centner Erz mit dem nöthigen Quantum an Holzkohlen (meistentheils buchene) aufgegeben, worauf der Schieber g sowohl, als der Deckel des Gichtkastens lutirt werden. Die hierauf durch das Schachtauge abgenommene Satzhöhe bestimmt das Quantum der zu ziehenden kühl gewordenen Abbrände, welche circa 22 Stunden im Ofenschachte verweilt haben.

Die Producte, welche sich in den Verdichtungskammern niederschlagen, sind, wie bei den horizontalen und vertikalen Zug-Flammöfen, metallisches Quecksilber und Stupp (S. 362), welcher letzterer einer weitern Zugutemachung theils auf mechanischem Wege, theils durch Destillation in Retortenöfen, unterworfen wird.

E. Condensation der, beim Rösten quecksilberhaltiger Kupfererze in Stadeln, sich bildenden Quecksilberdämpfe.

Bei der Hütte zu Altwasser in Ungarn verarbeitet man quecksilberhaltige Fahlerze, die bei Schmöllnitz im Zipser Komitate vorkommen [1]). Diese Erze werden behufs ihrer Zugutemachung auf Silber, Quecksilber und Kupfer in geschlossenen Röststadeln, nämlich: in von 4 Mauern umgebenen dachlosen Räumen (Höfen) so geröstet, dass sich das dabei in Dampfgestalt ausscheidende Quecksilber in den obersten kälteren Erzschichten condensirt. In der Seitenmauer des Hofes sind 6 bis 8 Zoll von der Sohle entfernt, 6 Zoll hohe und 14 Zoll lange Oeffnungen angebracht, durch welche die zur Röstung erforderliche atmosphärische Luft eintritt. Die Sohle besteht aus einer 6 Zoll dicken, festgestampften Lehmschicht. Ein solcher Hof, von 40 Fuss Länge, 20 Fuss Breite und 4½ Fuss Höhe, fasst gegen 2000 Centner der bezeichneten Erze. Es werden in demselben die zur Röstung bestimmten Erze nach ihrer Qualität und Grösse der Stücke auf folgende Art geschichtet: Die Sohle des Hofes wird unmittelbar bis zum Niveau der Luftlöcher mit den kleinsten Erzstücken bestürzt, auf welche die, von den schon gebrannten aber noch quecksilberhaltigen Erzen, durchgeraiterten Abfälle zu liegen kommen. Ueber beide Schichten wird das aus Holz und Holzkohle bestehende Brennmaterial gelagert, und zwar so, dass auf 1 Klafter Holz 25 Maass Kohlen zu liegen kommen. Auf das Brennmaterial kommt nun zunächst das bei der frühern Campagne als Decke gebrauchte ordinäre, mittlere und beste Erz, welches vom Feuer wenig angegriffen wurde, und daher nur eine 3 bis 5 Zoll starke Schicht bildet. Auf diese Schicht kommen die früher erhaltenen Quecksilberschliche in Form eines 2 Fuss breiten und 6 Zoll dicken Streifens längs der Mauer; auch werden in die Mitte ärmere Erze gegeben. Nun wird der ganze Hof zuerst mit mittleren, dann mit den besten Erzen so bestürzt, dass das Ganze oben ein

1) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1853, No. 4 und 5; auch Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1853, S. 708.

etwas muldenförmiges Ansehen bekommt. Sind die Erze in der angegebenen Weise übereinander gelagert, so wird zum Anzünden des Brennmaterials geschritten und für eine möglichst rasche Verbreitung des Feuers gesorgt, wobei die schwefelreicheren Erze selbst mit dazu beitragen. Das in den Erzen enthaltene Schwefelquecksilber verwandelt sich in schweflige Säure, die gasförmig entweicht, und in Quecksilberdampf, welcher sich in den oberen kälteren Schichten zu metallischem Quecksilber verdichtet. Von dieser Zeit an ist die sorgfältigste Ueberwachung der Höfe nöthig, um die oberen Lagen des Erzes, welche stellenweise zu warm werden, durch Aufstürzen neuer Erze, stets kühl zu erhalten. Nach Verlauf von ungefähr 3 Wochen hat sich an der obersten Erzschicht das Quecksilber schon in bedeutender Menge abgesetzt, und die Campagne ist als beendigt zu betrachten. Die zuletzt aufgestürzten Erzschichten werden sofort vorsichtig abgehoben, in kupferne Durchschläge gebracht und das mit dem Schliche durch die kleinen Oeffnungen hindurchgehende Quecksilber in einem mit Wasser gefüllten Bottich abgewaschen. Die vom Feuer nicht angegriffenen Erze werden bei der nächsten Campagne wieder mit eingeschichtet. Die durch den Raiter gefallenen Schliche werden in kleinen Partieen aus dem Bottich herausgenommen, mit Wasser in eignen Gefässen über einem andern Bottich gebeutelt, wodurch sich das Quecksilber in grösseren Massen vereinigt, und so vom Schliche abgegossen werden kann. Die vollständig gerösteten Erze werden, ihres Silber- und Kupfergehaltes wegen, auf Kupferrohstein verschmolzen und diejenigen, welche noch nicht frei von Quecksilber sind, werden noch einer zweiten Röstung unterworfen.

F. Condensation der, beim Rösten kiesiger Erze, in freien Haufen, Gruben, Stadeln und Oefen, sich entwickelnden Schwefeldämpfe.

Obgleich beim Rösten kiesiger Erze in freien Haufen, Gruben, Stadeln und Oefen der Schwefel der betreffenden Schwefelmetalle hauptsächlich als schweflige Säure gasförmig, und zum Theil als Schwefelsäure dampfförmig frei wird, so

steigt doch nebenbei auch ein Theil desselben frei von Sauerstoff in Dampfgestalt auf, der um so bedeutender ist, je mehr sich Schwefelkies als Gemengtheil in dem zu röstenden Haufwerke befindet, und die Röstung so geführt wird, dass sie nur langsam vorwärts schreitet. Dieser Theil des Schwefels wird entweder nur durch Sublimation dampfförmig frei und, wenn seine heissen Dämpfe nicht mit unzersetzter atmosphärischer Luft in Berührung kommen; auch nicht chemisch verändert, oder er geht erst in diesen Zustand über, wenn ein Theil der schwefligen Säure bei schwachem Zutritt von atmosphärischer Luft durch Contact in Schwefelsäure und Schwefel zerlegt wird (S. 183). Ist nun die Menge des Schwefels, welche in Dampfgestalt aufsteigt, nicht unbedeutend, so sucht man dieselbe durch Condensation zu gewinnen, und verfährt dabei so, wie aus nachstehenden Beispielen hervorgehen wird.

1) Am Unterharz, wo die im Rammelsberge gewonnenen Erze auf Silber, Gold, Blei, Kupfer und zum Theil auf Zink zu gute gemacht werden, geschieht die erste Röstung der ziemlich kiesreichen Erze in freien Haufen; man leitet die Röstung so, dass sich ein Theil des Schwefels dampfförmig ausscheidet, und an der Oberfläche des Haufwerks condensirt. Da das daselbst eingeführte Röstverfahren sehr alt, und aus den Lehr- und Handbüchern der Metallurgie bekannt, auch das Nöthigste über die Herstellung des Rösthaufens bereits S. 44 flg. mitgetheilt worden ist, so soll hier nur das Wesentlichste in Bezug auf die Gewinnung von Schwefel angeführt werden.

Ein solcher Haufen (Rost) hat die Gestalt einer vierseitigen abgestumpften Pyramide (S. 44, Fig. 10). Das Anzünden desselben geschieht, wenn der Wind unbeständig ist, durch das Brandloch *a*, bei beständigem Winde aber an der der Windrichtung entgegengesetzten Seite. Geschah das Anzünden durch das Brandloch, so werden nach Verlauf von 1 bis 1½stündigem Brennen die den Schacht bildenden obersten Klüfte herausgezogen und der ganze leere Raum wird mit Erz in Form von Graupen ausgefüllt. Nach Verlauf von 12 bis 14 Stunden, in welcher Zeit das Holz verbrannt und der Rost in eine solche Hitze gekommen ist, dass die Röstung auf Kosten der bei der Oxydation der Schwefelmetalle frei werdenden Wärme von

selbst fortschreitet, beginnt auch schon eine Sublimation von Schwefel, sobald der Zutritt von atmosphärischer Luft nur so schwach ist, dass ein Theil des Schwefels aus dem Schwefelkies, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden, sich dampfförmig ausscheiden kann. Von dieser Zeit an muss die Röstung mit aller Sorgfalt geleitet, und der atmosphärischen Luft darf nur so viel Zutritt gestattet werden, dass die Hitze nicht zu hoch steigt, weil sonst eine starke Sinterung oder wohl gar eine theilweise Schmelzung im Roste eintreten und sich zu wenig Schwefel sublimiren würde. Fängt das Haufwerk an sich von oben herein zu senken, und bekommt die Decke Risse, so müssen dieselben sogleich mit Erzklein ausgefüllt werden; tritt der Fall ein, dass das Feuer sich bis an die Oberfläche erstreckt und daselbst zum Vorschein kommt, so muss es durch Bedecken der betreffenden Stelle mit Erzgräupeln oder Vitriolklein gedämpft werden. Nach einigen Tagen zeigen sich an der Oberfläche des Rostes zwar schon braunschwarze Stellen von flüssigem Schwefel, die Menge dieses Schwefels ist aber noch zu gering, als dass man auf eine Aufsammlung derselben Rücksicht nehmen könnte; man bricht aber die Vitriolkleindecke oben auf, bringt sie auf den Rand gegen die Wetterseite hin, und bedeckt die frei gewordenen Stellen wieder ½ bis 1 Zoll hoch mit neuem Vitriolklein. Zehn bis zwölf Tage nach dem Anzünden pflegt die ganze Oberfläche von derselben Beschaffenheit zu sein, und es gilt dies nun als Merkmal, dass die Schwefelgewinnung beginnen kann.

Die Oberfläche wird zu diesem Behufe von allem aufliegenden Vitriolklein befreit; hierauf werden in dieselbe mit bleiernen 16 bis 20 Pfund schweren Kolben 25 trichterförmige Löcher von 8 bis 10 Zoll Tiefe und 12 bis 14 Zoll Durchmesser so eingestampft, dass sie 1 bis 1½ Zoll vom Rande entfernt bleiben, wie beistehende Fig. 31 andeutet. Zur Verdichtung werden sie mit Hilfe einer eisernen Kelle ungefähr 1 Zoll dick mit gesiebtem Vitriolklein möglichst glatt ausgeschlagen. Ist die Röstung in gutem Gange, so condensiren sich die aufsteigenden Schwefeldämpfe, sobald sie mit kalter Luft in Berührung kommen, zu flüssigem Schwefel, welcher sich in den Löchern ansammelt und täglich zweimal in mit etwas Wasser versehene Eimer mittelst eiserner Kellen geschöpft und

unter dem Namen Tulbenschwefel oder Rohschwefel zur Läuterung in festem Zustande abgegeben wird.

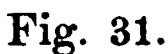
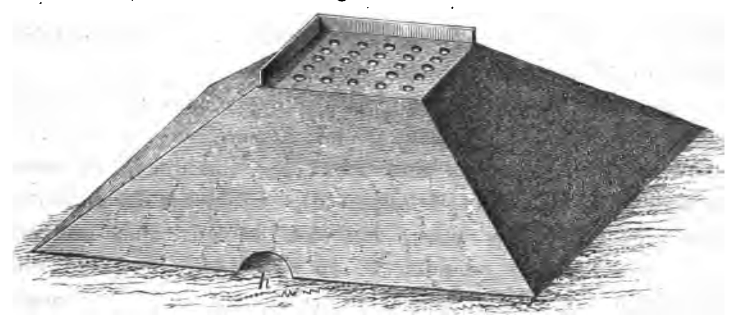


Fig. 31.



Die Menge des zu gewinnenden Schwefels hängt theils von dem Gange des Röstprozesses, den man in Bezug auf Regulirung des Feuers nicht ganz in seiner Gewalt hat, theils aber auch, und zwar hauptsächlich von der Witterung ab. Schwache Süd- und Westwinde, trübes Wetter, kühle Temperatur und gelinder Regen begünstigen den Prozess, weil unter solchen Umständen der obere Theil des Rostes kühl erhalten wird, während im unteren die Röstung ungestört ihren Fortgang behält; nachtheilig wirken dagegen ein: ruhige Luft, Ostwind und Nordwind, Sturm, starke Regengüsse, sowie grosse Hitze und Kälte. Zum Schutze gegen zu starken Wind werden die betreffenden Seiten der Oberfläche mit Brettern versehen, die man aufrecht auf eine der beiden langen Seiten stellt. Ein solcher Rost, welcher gegen 3000 Centner stark ist, brennt 16 bis 18 Wochen und liefert dabei bis zu Ende etwas Schwefel. In der ersteren Zeit ist die Ausbeute bedeutender, als in der letzteren, im Ganzen aber immer nur eine, im Verhältniss zur gesammten Schwefelmenge, sehr geringe: denn man gewinnt aus den betreffenden Erzen, die aus einem Gemenge von Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Arsenkies, Antimonverbindungen und erdigen Theilen bestehen und gegen 30 Procent Schwefelkies enthalten, nur etwa 15 bis 20 Centner Schwefel.

Da nun während der 16 bis 18 Wochen, wo man wegen einer Schwefelgewinnung das Feuer im Roste sehr mässig zu

erhalten sucht, eine vollständige Röstung aller Erztheile nicht bewirkt werden kann, so bricht man den Rost am Fusse bei *h* auf, verstärkt dadurch, weil mehr Luft eindringt, das Feuer und lässt die Röstung noch so lange fortdauern, bis er wieder verlöscht. Er brennt gewöhnlich noch 8 bis 10 Wochen fort, und also im Ganzen etwa 28 Wochen.

Seite 45 und 46 ist mitgetheilt, dass man an der Muldner Hütte bei Freiberg Stufferze und Afftern, vorzugsweise aus Schwefelkies, Arsenkies und schwarzer Zinkblende bestehend, in freien Haufen röstet, in deren Mitte sich eine durchbrochene Esse zur Abführung aller, bei der Röstung sich bildenden Gase und Dämpfe befindet (S. 46 Fig. 11). Dass bei einer derartigen Einrichtung gleichzeitig auch auf eine Condensation desjenigen Theils von Schwefel, welcher dampfförmig aus dem Roste in die Esse übergeht, und der Dämpfe von arseniger Säure, Arsensuboxyd und metallischem Arsen, mit Rücksicht genommen werden könnte, versteht sich von selbst: man brauchte nur die Esse mit geräumigen Condensatoren in Verbindung zu setzen, und diese entweder zur Seite des Rösthaufens oder unterirdisch anzulegen, wobei man jedoch in letzterem Falle die Esse im Rösthaufen nach unten führen und auch daselbst münden lassen müsste, so dass sie mehr einen Schacht bildete. In beiden Fällen wären aber die Condensatoren, zu Hervorbringung des nöthigen Luftzuges in denselben und zugleich im Rösthaufen, noch mit einer besonderen hinreichend hohen Esse zu versehen. — Da die Quantitäten von dergleichen Erzen bei genannter Hütte nicht bedeutend sind, so hat man auch bis jetzt von einer Gewinnung an Schwefel, der, beiläufig erwähnt, sehr mit Arsen verunreinigt sein würde, noch abgesehen.

2) Beim Rösten in Gruben, wobei das zu röstende Erz auf trocknen Stellen, gewöhnlich in den Abhängen von Hügeln, in die Erde versenkt, dadurch von dem natürlichen Terrain begrenzt, und die zur Röstung erforderliche atmosphärische Luft entweder von einer offenen Seite, oder durch besondere Kanäle herbeigeführt wird, bringt man bisweilen auch Vorrichtungen zur Condensation des dampfförmig frei werdenden Schwefels an. Eine solche Vorrichtung besteht in einem langen gemauerten Kanal, der in einem von Mauerwerk oder auch nur von Brettern umschlossenen Raum endigt, welcher in mehrere Abtheilungen

getheilt ist, und daher die meiste Aehnlichkeit mit einem Giftfang für arsenige Säure hat (S. 353); nur mit dem Unterschiede, dass er von geringeren Dimensionen ist. — Da das Rösten in Gruben in neuerer Zeit wenig Anwendung mehr findet, indem es allen übrigen Röstmethoden in Bezug auf Zweckmässigkeit nachsteht, auch die Gewinnung von Schwefel nicht bedeutender ist, als die beim Rösten in Stadeln, so lässt sich hier füglich von einer weiteren speciellen Beschreibung der Condensationsvorrichtungen absehen. *Karsten*[1]) hat das Rösten in Gruben und die dazu gehörigen Vorrichtungen zur Gewinnung von Schwefel so ausführlich beschrieben, dass Jeder, der sich dafür interessirt, das Nöthige finden wird.

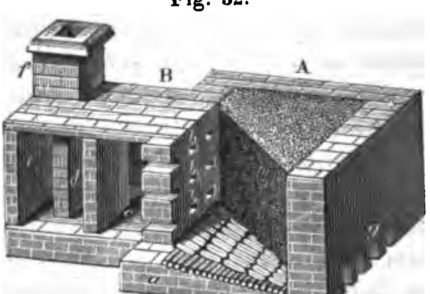
3) Werden kiesige Erze in Stadeln (in mit Mauern zum Theil, oder ganz, umschlossenen Räumen) geröstet, so lässt sich ebenfalls derjenige Theil des Schwefels, welcher bei der Röstung dampfförmig entweicht, durch Condensation gewinnen, sobald die Dämpfe so heiss in die Verdichtungsräume treten, dass der sich condensirende Schwefel eine mehr oder weniger vollkommen flüssige Masse bildet; treten dagegen die Dämpfe mit einer zu niedrigen Temperatur in die Condensatoren, so verdichten sich dieselben leicht zu staubförmigem Schwefel, der durch die unzersetzt durch den Rost gehende atmosphärische Luft, nebst dem Stickstoffgas der, zur Röstung verbrauchten, atmosphärischen Luft, ferner durch die gasförmige schweflige Säure und die dampfförmig entweichende Schwefelsäure leicht mechanisch mit fortgerissen wird, und sich daher nur zum Theil absetzt. Zur Gewinnung von Schwefel braucht man nur die Umfassungsmauern mit Abzugs-Kanälen zu versehen, diese mit Condensationsräumen in Verbindung zu setzen, und an letzteren eine niedrige Esse anzubringen, durch welche die im Anfange entweichenden gasförmigen Verbrennungsproducte des Brennmaterials, und die später während der Röstung sich bildenden Säuren des Schwefels in die Atmosphäre entweichen können, sobald es nicht Rücksichten gebieten, auch diese Säuren zu verdichten (S. 327). *Wehrle*[2]) unterscheidet steierische, sächsische (böhmische), englische und schwedische Röst-

1) Dessen System der Metallurgie, Bd. III, S. 452.
2) Dessen Lehrbuch der Probir- u. Hüttenkunde, Bd. I, S. 100 u. 345.

stadeln (Röststätten), welche indessen nur in Bezug auf die Art der Condensatoren oder Schwefelkammern wesentlich von einander abweichen, indem das Verfahren bei der Röstung sich gleich bleibt. Obwohl Erze von gleicher Qualität in Röststadeln mehr Schwefel liefern, als in freien Haufen, so beträgt die Ausbeute doch gewöhnlich nur $\frac{1}{3}$ von derjenigen Menge, auf welche gerechnet werden könnte, wenn der durch Sublimation frei werdende Theil der Gesammtmenge nicht auch zum Theil oxydirt würde.

Eine sehr einfache Einrichtung bei einer böhmischen Röststadel zum Auffangen des dampfförmig frei werdenden Schwefels zeigt beistehende Figur 32. Eine im Lichten 24 Fuss lange und 18 Fuss breite Stadel *A*, welche an allen 4 Seiten von

Fig. 32.



Mauern umschlossen ist, und eine schräg aufsteigende Sohle *a* hat, steht an der einen langen Seite, nach welcher die Sohle ansteigt, durch drei übereinander liegende Reihen von Zügen *b* mit einer sogenannten Schwefelkammer *B* in Verbindung, die in drei Abtheilungen *c*, *d*, *e* getheilt und mit einer niedrigen Esse *f* versehen ist. Soll in einer solchen Stadel geröstet werden, so versieht man die Sohle *a* mit dem nöthigen Brennmaterial, stürzt auf solches das zu röstende Erz, giebt demselben eine Decke von Röstkläre, und lässt die zur Röstung erforderliche atmosphärische Luft durch die in der vorderen langen Seitenmauer befindlichen Kanäle *g* in das Innere des Rostes treten. Zur bequemen Füllung der Stadel und zum Entleeren derselben nach beendigter Röstung, befindet sich in einer der schmalen Seitenwände ein hinreichend weiter Ein-

gang, der aber während der Röstung mit einer verlornen Mauer verschlossen ist.

Auch gewinnt man zu Agordo beim Kernrösten (S. 200), seitdem man die Röstung in einer steiermärkischen Röststadel unternimmt, wie sie von *Wehrle* in dessen Lehrbuch der Probir- und Hüttenkunde beschrieben und abgebildet ist, nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Inspectors *v. Lürzer* an den Herrn Director (jetzt Sectionsrath) *Tunner* [1]) bei zweckmässiger Leitung des Prozesses, eine nicht unbedeutende Menge von Schwefel mehr, als nach der früheren Röstmethode in freien Haufen.

Was endlich 4) die Gewinnung von Schwefel in Röstöfen betrifft, so ist hierüber nur so viel zu bemerken, dass man früher, nachdem man sich überzeugt hatte, dass bei den Stadeln ein Theil des Schwefels durch zu unvollständige Bedeckung der zu röstenden Kiese entweicht, die Stadeln mit einem Gewölbe versah und dieselben zum Unterschiede der gewöhnlichen Stadeln, Oefen nannte. Ein solcher Ofen erhielt zur bequemen Füllung in einer der beiden langen Seitenmauern in verschiedener Höhe zwei Thüröffnungen und im Gewölbe ebenfalls einige Oeffnungen; erstere wurden mit Blendmauern und eisernen Thüren, und letztere mit Thonplätten und Lehm geschlossen. Der Condensator bestand aus einem langen gemauerten Kanal, der mit einer Esse endigte. — Dergleichen bedeckte Röststadeln oder Röstöfen waren früher im Banate üblich.

III. Condensation der, bei Röstprozessen auf mechanischem Wege flüchtig werdenden, höchst fein zertheilten Körper.

Betrachten wir endlich diejenigen Körper, welche beim Rösten fein zertheilter Erze und Producte in Flamm-Röstöfen durch den Luftstrom oder durch lebhaft aufsteigende Dämpfe mechanisch mit fortgerissen werden, so sind dies eigentlich nur feine Erz- und Productentheile aus den verschiedenen Stadien

---

1) Dessen berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Montan-Lehranstalt zu Leoben, Bd. IV, 1854, S. 242.

der Röstung. Sie bestehen in der Regel aus Gemengen von freien, und mehr oder weniger an Säuren gebundenen, Metalloxyden und unzersetzten Schwefel- und Arsenmetallen; sie bilden hauptsächlich dasjenige Nebenproduct der Röstung, welches man gewöhnlich Flugstaub nennt. Enthält das Erz oder Hüttenproduct, welches der Röstung unterworfen wird, Metalle von bedeutendem Werthe in nicht geringer Menge, die man nach der Röstung durch irgend einen Prozess, auf trocknem oder nassem Wege, zu gewinnen beabsichtigt, so kann ein ziemlich fühlbarer Verlust entstehen, wenn die Röstung lebhaft und bei starkem Luftzuge betrieben wird; weniger fühlbar ist der Verlust, wenn Erze geröstet werden, die sehr arm an dem auszubringenden Metalle sind.

Da sich nun häufig neben diesen feinen Erz- und Productentheilen auch verschiedene, zur zweiten Gruppe gehörige Körper dampfförmig verflüchtigen, wie bereits S. 346 erwähnt worden ist, die unter gewissen Umständen zur Erhöhung des in Rede stehenden Verlustes wesentlich beitragen können, so versieht man die Röstöfen in der Regel mit sogenannten Flugstaubkammern. Man bringt sie entweder unmittelbar über, oder neben dem Röstofen, oder auch unterirdisch zwischen dem Ofen und der Esse an. In ersterem Falle versieht man das Gewölbe des Ofens mit einer Schicht von Schlackenstücken, welche als schlechte Wärmeleiter dem Ofen nicht viel Wärme entziehen sollen und errichtet hierauf die Flugstaubkammern so, dass, wie sich aus den Fig. 1, 2, 3 und 5, S. 13, 15, 18 und 28 ergiebt, die durch den Fuchs des Röstofens ausströmenden Gase und Dämpfe zunächst in die erste Kammer, und aus dieser der Reihe nach in die andern Kammern treten müssen, ehe sie in die Esse übergehen können. Auch stellt man zuweilen die Flugstaubkammern soher, dass sie nicht blos neben einander, sondern etagenförmig übereinander (ähnlich wie bei einem Giftthurm Fig. 28 S. 354) zu liegen kommen; nur ist es in diesem Falle auch zweckmässiger, die Flugstaubkammern neben dem Röstofen anzubringen. Wenn der Ofen durch einen unterirdischen gemauerten Kanal mit der Esse verbunden wird, unterbricht man letzteren durch einen grossen, in mehrere Abtheilungen getheilten, gemauerten Raum, damit die Gase und Dämpfe ebenfalls, wie bei der erstern Art der Flugstaubkammern, erst einen bedeutenden Umweg machen

müssen, ehe sie zur Esse gelangen und, da ihnen viel Raum geboten wird, eine langsamere Strömung annehmen und zugleich ihre hohe Temperatur verlieren können. Dass man hierbei auf eine hinreichend hohe Esse bedacht sein muss, damit es nicht an dem nöthigen Zug fehlt, ist als bekannt vorauszusetzen.

Wenn sich nun in der Praxis herausgestellt hat, dass, bei unterirdisch angelegten Flugstaubkammern, die bei der Röstung neben Gasen und Dämpfen anderer Körper dampfförmig frei werdende arsenige Säure ziemlich vollständig condensirt wird, bei Flugstaubkammern aber, welche über den Röstöfen angebracht sind, dies in einem weit geringern Grade der Fall ist, so geht hieraus ganz unzweifelhaft hervor: dass man in solchen Flugstaubkammern, in denen die sich darin fortbewegenden Gase und Dämpfe zu heiss bleiben, zwar den grössten Theil der mechanisch mit fortgerissenen Erz- und Productentheile, aber nicht auch gleichzeitig einen grossen Theil der chemisch flüchtig gewordenen dampfförmigen Körper auffangen kann.

Nachträge und Verbesserungen.

Nachtrag zu S. 137, die Ausmittelung des in gerösteten Erzen und Hüttenproducten noch vorhandenen Gehaltes an Schwefel betreffend. Da eine gewöhnliche Rohsteinprobe (wie sie in *Bodemann's* Probirkunst, Clausthal 1845, S. 326 etc. beschrieben ist), kein sicheres Anhalten darbietet, um in einem gerösteten Erze oder Hüttenproducte den Gehalt an Schwefel, der theils noch als Schwefel an Metalle, theils als Schwefelsäure an Metalloxyde gebunden sein kann, annähernd zu bestimmen, und am allerwenigsten, wenn ein geröstetes Erz noch rohe Zinkblende-Theile in merklicher Menge enthält: so hat man sich schon seit längerer Zeit bei den Freiberger Hütten genöthigt gesehen, bei der Prüfung gerösteter Erze auf einen Rückhalt von Schwefel und Schwefelsäure, den nassen Weg mit zu Hilfe zu nehmen.

Das eingeschlagene Verfahren ist vor Kurzem vom Herrn Hüttenchemiker *Th. Richter* etwas vereinfacht und zugleich noch weiter vervollkommnet worden, und wird wie folgt ausgeführt.

Von einer sorgfältig weggenommenen und möglichst fein aufgeriebenen Durchschnittsprobe des auf Schwefel und Schwefelsäure zu untersuchenden gerösteten Erzes oder Productes wird 1 Gramme abgewogen und mit 2 Grm. kohlensaurem Kali oder ebensoviel entwässertem schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron und 2 Grm. Salpeter, entweder in einem Mörser von Steingut oder Porzellan, oder sogleich in dem zur Schmelzung dienenden eisernen Schälchen mit Hilfe eines trocknen Glasstäbchens vermengt. Dergleichen Schälchen sind von ziemlich starkem Eisenblech gefertigt und haben, bei einer Tiefe von 1 Zoll, oben einen Durchmesser von circa $2^1/_4$ Zoll. Man stellt nun in der

Regel drei bis vier solche Schälchen, die auf die angegebene Weise mit Beschickungen versehen worden sind, entweder unmittelbar auf den Boden einer nicht zu stark rothglühenden Muffel, oder besser auf bereits schon in der Muffel zu diesem Behufe stehende Probirscherben, und lässt sie daselbst so lange stehen, bis die Zersetzung der vorhandenen schwefelsauren Salze und der noch rohen Schwefelmetalle erfolgt, und die Masse ruhig geworden ist; was je nach der Beschaffenheit des Erzes, 5 bis 8 Minuten Zeit erfordert. Nach dem Erkalten weicht man die in jedem einzelnen Schälchen befindliche Masse mit siedendem Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit möglichst wenig Wasser aus. Die Flüssigkeit säuert man hierauf unter langsamen Umrühren mit einem Glasstäbchen, durch Chlorwasserstoffsäure allmälig ziemlich stark an, und stellt dann das Glas so lange auf ein heisses Sandbad, bis sich aus der sauren Flüssigkeit kein salpetrigsaures Gas mehr entwickelt.

Die so vorbereitete und also möglichst concentrirte Flüssigkeit wird nun der Titrirung mittelst einer Lösung von Chlorbaryum unterworfen, die in der Weise hergestellt ist, dass in 1 Cub. Centim. derselben 0,076 Grm. reines krystallisirtes Chlorbaryum aufgelöst sind, welche 0,025 Grm. Schwefelsäure (d. i. 0,010 Grm. Schwefel) ausfällen. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter entspricht sonach bei Anwendung von 1 Grm. geröstetem Erze etc., 1 Procent Schwefel oder 2,5 Procent Schwefelsäure. Aus einer *Mohr*'schen Bürette mit Quetschhahn, welche für den vorliegenden Fall nur in ganze und halbe Cubikcentimeter eingetheilt zu sein braucht, wird nun der fortwährend heiss zu erhaltenden Flüssigkeit im Becherglase, die Chlorbaryumlösung allmälig zugesetzt, nach jedesmaligem Zusetzen und Umrühren der Flüssigkeit aber dem entstandenen Niederschlage Zeit zum Absetzen gelassen.

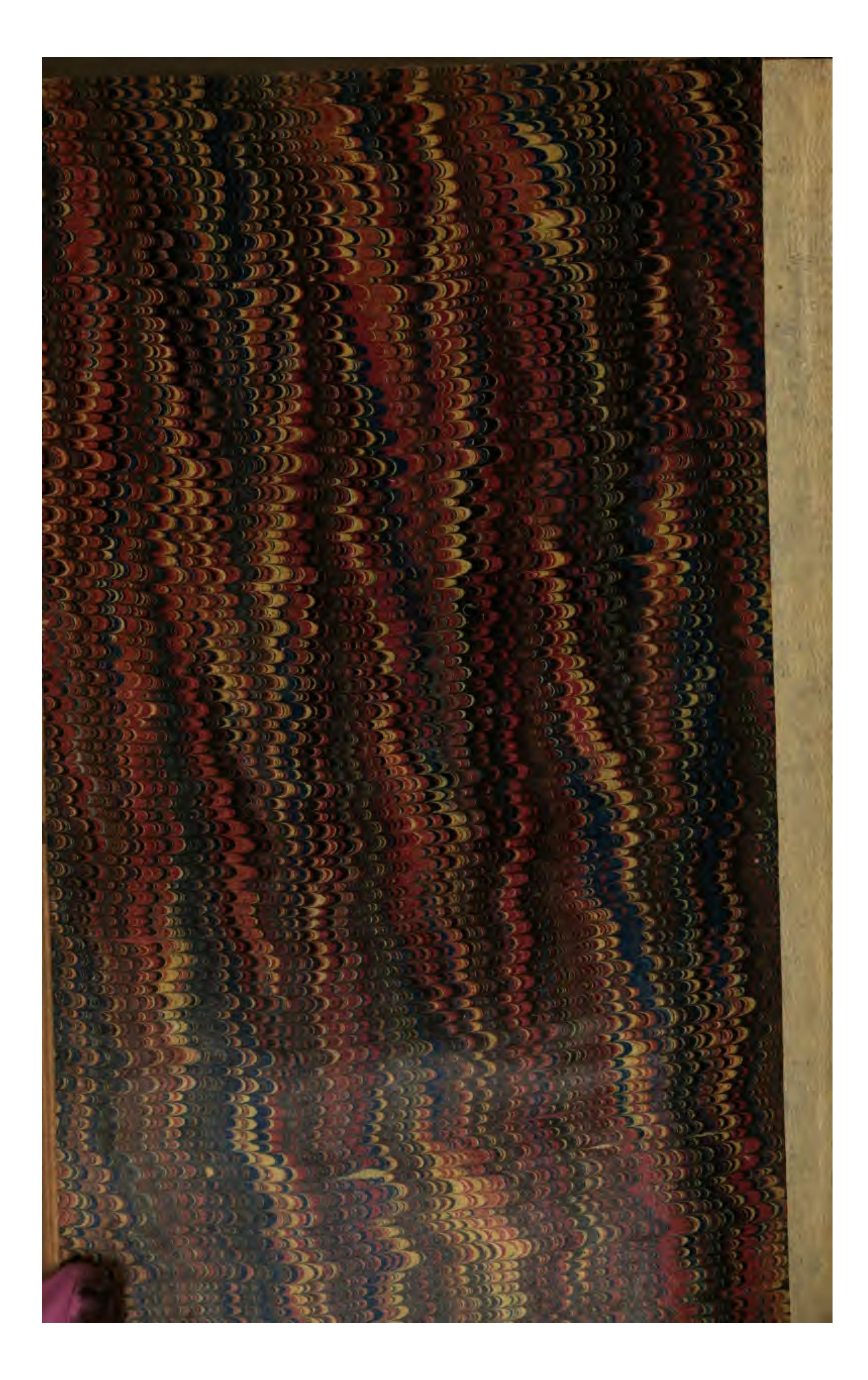
Wenn auch zugegeben werden muss, dass bei einem gerösteten Erze oder Producte, von welchem man durchaus nicht weiss, ob sein Schwefel- oder Schwefelsäuregehalt bedeutend oder nur gering ist, die zuletzt erwähnte Operation namentlich im Anfange etwas langwierig ist, obgleich der ausgefällte schwefelsaure Baryt sich schon nach wenigen Minuten in der sauren und heissen Flüssigkeit so weit gesetzt hat, dass man recht gut

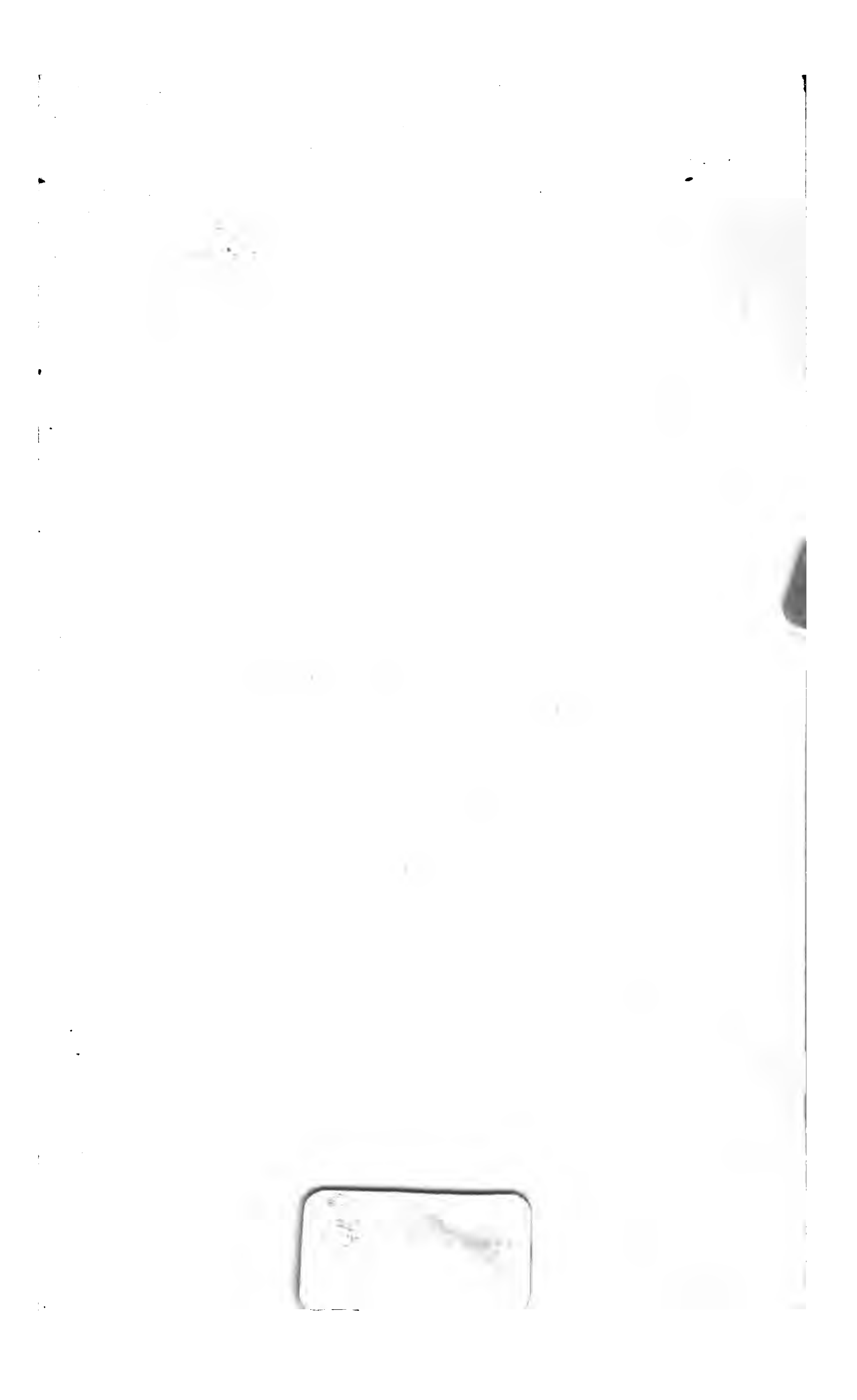
nach Hinzufügung einer geringen Menge von Chlorbaryumlösung, den aufs Neue niederfallenden schwefelsauren Baryt als eine weisse Wolke wahrnehmen kann; so wird diese Probe bei den Freiberger Hütten doch ohne bedeutenden Zeitaufwand bei der Untersuchung gerösteter Bleierze, sowie kiesiger und blendiger Zuschlagserze angewendet, weil deren niedrigster Schwefel- und resp. Schwefelsäuregehalt bei gut geführter Röstung schon ungefähr bekannt ist. Man fügt daher auch sogleich der Flüssigkeit 5 bis 8 Cub. Centim. Chlorbaryumlösung zu und fährt dann mit dem Zusatze von halben Cubikcentimetern allmälig fort, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Eine solche Probe erfordert vom Einwiegen derselben angerechnet, kaum 2 Stunden Zeit; man kann aber ebenso gut bei Zuhilfenahme mehrerer Büretten 4 Proben in derselben Zeit ausführen.

Seite	Zeile	
119	13	v. u. stehe eine statt ein.
125	13	v. u. stehe eine chemische statt ein chemischer.
144	11	v. o. stehe aussen statt Aussen.
„	18	v. o. stehe getrennte statt getrennten.
175	2	v. o. stehe Fig. 10 statt Fig. 11.
176	1	v. u. stehe Cynder statt Cinder.
200	17	v. o. stehe 3, Bleistein statt Bleistein.
222	12	v. o. stehe den statt dem.
283	9	v. o. folge nach „schwefelsaures,“ arsensaures.
318	13	v. o. stehe schwefelsauren statt schwefelsaurem.

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

2.25 × 2.4







Chem 7208.56
Die metallurgischen Rostprozesse t
Cabot Science 001833577
3 2044 091 851 998